

# ДОКЛАДЫ

## АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

ТОМ 124, № 5

СОДЕРЖАНИЕ

### МАТЕМАТИКА

Стр.

- Л. А. Айзенберг. О плюригармонических функциях . . . . . 967
- М. А. Бартошевич. Плоско-параллельные ткани гиперповерхностей . . . . . 970
- В. С. Виденский. О неравенствах Стильтьеса и С. Н. Бернштейна для многочленов Лежандра . . . . . 973
- А. Д. Мышкис и А. Ф. Наумович. Уточнение метода возвратных последовательностей для исследования дифференциальных уравнений с запаздывающим аргументом . . . . . 976
- В. А. Рошлин. Об энтропии метрического автоморфизма . . . . . 980
- Б. В. Степанов. О среднем значении  $k$ -й степени числа классов для мнимого квадратичного поля . . . . . 984
- А. А. Талалян. Суммирование рядов по базисам пространства  $L_p[a, b]$ ,  $p > 1$  методами Чезаро . . . . . 987
- С. В. Яблонский. О некоторых свойствах счетных замкнутых классов из  $R_n$  . . . . . 990
- В. А. Якубович. Условия колебательности и неколебательности для линейных канонических систем дифференциальных уравнений . . . . . 994

### ГИДРОМЕХАНИКА

- М. И. Гуревич. О неустойчивости некоторых струйных течений со свободными поверхностями . . . . . 998
- В. Н. Жигулев. Теория магнитного пограничного слоя . . . . . 1001

### ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

- Р. А. Ададунов. Осесимметричное напряженное состояние тонкой кольцевой пластинки . . . . . 1005

### АСТРОНОМИЯ

- В. П. Линник. Интерференционные реперы для бесщелевых звездных спектрографов . . . . . 1009

### ФИЗИКА

- Н. Н. Боголюбов и В. Г. Соловьев. Об одном вариационном принципе в проблеме многих тел . . . . . 1011

В. Л. Бонч-Бруевич и В. Б. Гласко. Об энергетическом спектре электронов в неидеальной решетке металла . . . . .	101
Л. М. Бреховских. О затухании рэлеевских волн при распространении вдоль неровной поверхности . . . . .	101
С. Н. Вернов, Н. Л. Григоров, И. П. Иваненко, А. И. Лебединский, В. С. Мурзин и А. Е. Чудаков. Возможный механизм создания «земного корпускулярного излучения» под действием космических лучей . . . . .	102
Ю. Н. Днестровский и Д. П. Костомаров. Излучение ультрарелятивистских зарядов при пролете через круглое отверстие в экране . . . . .	102
А. Л. Зельманов. К постановке вопроса о бесконечности пространства в общей теории относительности . . . . .	103
С. М. Рывкин и Н. Б. Строкан. К вопросу о релаксации неравновесной проводимости при рекомбинации через ловушки . . . . .	103
И. М. Тернов и В. С. Туманов. Об излучении поляризованного светящегося электрона . . . . .	103

## ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

И. Б. Боровский и С. А. Дицман. Локальная рентгеновская спектроскопия . .	1042
Я. Е. Гегузин. О диффузионной активности металла гальванического происхождения . . . . .	1042
М. И. Чаевский. Влияние расплава олова на усталостную прочность образцов стали с концентраторами напряжения . . . . .	1042

## ХИМИЯ

Н. В. Елагина и Б. А. Казанский. Синтез спиро-(5, 6)-додекана . . . . .	1053
К. М. Ефремова, Е. А. Ипполитова, Ю. П. Симанов и Викт. И. Спицын. Исследование состава уранатов щелочных элементов, получаемых сухим путем . . . . .	1053
М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, А. Э. Шипов и Т. А. Мелентьева. Применение уравнения Гамметта в теории таутомерного равновесия. Тионтиольная таутомерия тиофосфорных соединений . . . . .	1061
И. Л. Кнуляниц, Б. Л. Дяткин и Л. С. Герман. Реакции гексафторбутадиена-1,3 со спиртами и аминами . . . . .	1063
Е. А. Максимюк и Г. С. Гинзбург. Полярография $\alpha$ -аланината меди . . . . .	1069
П. С. Мелешко. О высшем гидрате окиси железа . . . . .	1071
А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко и С. В. Пономарев. Получение кетонов, содержащих атом олова в $\alpha$ -положении к карбонильной группе . . . . .	1073
А. М. Рубинштейн, В. А. Афанасьев, В. М. Акимов, Н. А. Прибыткова и К. И. Словецкая. Влияние состава и условий термической обработки на структуру и каталитическую активность $Al_2O_3-ZrO_2$ -катализаторов . . . . .	1076
В. А. Смит, А. В. Семеновский, В. М. Медведева и В. Ф. Кучеров. О характере циклизации псевдоиона. Новый метод получения $\alpha$ -иона . . . . .	1080
М. С. Фурман, А. Д. Шестакова, И. Л. Арест-Якубович и Н. А. Любичина. Окисление <i>n</i> -бутана в растворе уксусной кислоты воздухом под давлением . . . . .	1083

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. Е. Никитин. Колебательная релаксация двухатомных молекул . . . . .	1085
Л. Л. Стрижак, С. Г. Демиденко и А. И. Бродский. Изотопный обмен азота между аминокислотами и жидким аммиаком . . . . .	1089
О. А. Тимофеевичева и П. П. Пугачевич. Поверхностное натяжение металлического индия . . . . .	1093
Э. З. Утянская, А. У. Степанянц, М. И. Винник и Н. М. Чирков. Расчет функции кислотности и молекулярного состава плавиковой кислоты по данным ядерного магнитного резонанса $F^{19}$ . . . . .	1095
Д. М. Чижиков и Л. Г. Березкина. Влияние добавок соединений щелочных металлов на кинетику восстановления силиката цинка окисью углерода . . . . .	1099
С. А. Шрейнер и П. И. Зубов. Определение внутренних напряжений при склеивании твердых поверхностей . . . . .	1102

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. И. Виткин. Совмещение процессов отжига и горячего покрытия с помощью солевых расплавов . . . . .	1105
---	------

## ГЕОЛОГИЯ

Р. Г. Гарецкий, В. И. Самодуров и А. Л. Яншин. К стратиграфии верхнемеловых отложений Кассарминской антиклинали на западном берегу Аральского моря . . . . .	1109
В. Г. Морозова. Стратиграфия датско-монтских отложений Крыма по фораминиферам . . . . .	1113



С. В. Нечаев. К вопросу о генезисе доломитов и доломитизированных известняков юго-западной окраины Донбасса . . . . .	1117
Г. И. Теодорович, Л. П. Гроздилова, Н. С. Лебедева и Р. О. Хачатрян. К подразделению нижнего визе и пограничных слоев визе—турне горной Башкирии по фауне фораминифер . . . . .	1120
И. Н. Тихвинский. К вопросу о возрасте соликамской свиты . . . . .	1121
П. В. Федоров. О колебаниях уровня Черного моря в послеледниковое время . . . . .	1127

## ОКЕАНОЛОГИЯ

Н. В. Парин. О сходстве в географическом распространении сардин и субтропических летучих рыб . . . . .	1130
--	------

## ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

А. Г. Вологдин. Терсиды кембрийских отложений Читинской области . . . . .	1133
В. Х. Рошка. Изменчивость и систематическое положение Nassidae из нижнего сармата Молдавской ССР . . . . .	1137

## МИКРОБИОЛОГИЯ

Б. А. Фихман. Принцип иммерсионной микрорефрактометрии для прямого определения живых и мертвых клеток бактерий . . . . .	1141
--	------

## БИОФИЗИКА

Л. А. Блюменфельд, А. Э. Калмансон и Шэн Пэй-гэнь. Об особенностях электронной структуры нуклеиновых кислот и их комплексов с белками . . . . .	1144
---	------

## БИОХИМИЯ

Е. Бухович и А. Н. Белозерский. Некоторые данные о механизме синтеза и использования полифосфатов в дрожжах . . . . .	1147
Г. И. Семененко. О предшественниках пуринов нуклеиновых кислот у высших растений . . . . .	1150
Н. М. Сисакян и Н. А. Гумилевская. О нуклеотидном составе нуклеиновых кислот тутового шелкопряда ( <i>Bombyx mori</i> L.) . . . . .	1154
Н. М. Эмануэль, Л. П. Липчина, И. И. Пелевина и Г. Э. Липатова. Избирательное подавление активности окислительно-восстановительных ферментов в опухолевых клетках при воздействии ингибиторов цепных реакций . . . . .	1157

## МОРФОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Т. М. Покровская. Этапы формирования куста лугового клевера в условиях Московской области . . . . .	1160
---	------

## ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Б. А. Рубин и М. Е. Ладыгина. Влияние стрептомицина на зеленение проростков . . . . .	1163
---	------

## МОРФОЛОГИЯ

Е. Ф. Поликарпова. Овариогенез ягнят породы советский меринос . . . . .	1167
---	------

## ФИЗИОЛОГИЯ

М. И. Ефимов. Метод получения толерантности к гомотрансплантату у реципиента в постэмбриональном периоде . . . . .	1171
Т. А. Шляхтер. Изменение возбудимости седалищного нерва крысы после его перерезки . . . . .	1174

## CONTENTS

## MATHEMATICS

L. A. Aisenberg. Pluriharmonic functions . . . . .	967
M. A. Bartoshevich. Plane-parallel fabrics of hypersurfaces . . . . .	970
V. S. Videnskii. Stieltjes and Bernstein's inequalities for Legendre polynomials . . . . .	973
	963

214

A. D. Myshkis and A. F. Naumovich. Refinement of the method of reciprocal sequences for the investigation of differential equations with lagging argument . . . . .	97
V. A. Rokhlin. Entropy of metric automorphism . . . . .	98
B. V. Stepanov. On the mean value of the $k^{\text{th}}$ power of the number of classes for an imaginary quadratic field . . . . .	98
A. A. Talalian. Summing of series over $L_p[a, b]$ space bases, $p > 1$ by Cesaro's method . . . . .	98
S. V. Iablonskii. Some properties of enumerable closed classes from $P_{\aleph_0}$ . . . . .	99
V. A. Iakubovich. Oscillation and non-oscillation conditions for standard linear sets of simultaneous differential equations . . . . .	99

## FLUID MECHANICS

M. I. Gurevich. Unsteadiness of some flows with free surfaces . . . . .	99
V. N. Zhigulev. Theory of magnetic boundary layer . . . . .	100

## THEORY OF ELASTICITY

R. A. Adadurov. An axially symmetrical stressed state of a thin annular plate . . . . .	1003
---	------

## ASTRONOMY

V. P. Linnik. Interferential bands of reference stellar spectrographs . . . . .	1009
---	------

## PHYSICS

N. N. Bogoliubov and V. G. Soloviev. On a variational principle in the many body problem . . . . .	1011
V. L. Bonch-Bruevich and V. B. Glasko. Energy spectrum of electrons in a non-ideal metal crystal lattice . . . . .	1015
L. M. Brekhovskikh. Damping of Rayleigh waves when propagating along an uneven surface . . . . .	1018
S. N. Vernov, N. L. Grigorov, I. P. Ivanenko, A. I. Lebedinskii, V. S. Murzin and A. E. Chudakov. Plausible mechanism by which terrestrial corpuscular radiation arises in response to the action of cosmic rays . . . . .	1022
Iu. N. Dnestrovskii and D. P. Kostomarov. Radiation of ultra-relativistic charges when passing through a circular hole in a screen . . . . .	1026
A. L. Zel'manov. On the question as to the infinite extension of space in general relativity . . . . .	1030
S. M. Ryvkin and N. B. Strokan. On the relaxation of non-equilibrium conductivity in the case of recombination through traps . . . . .	1034
I. M. Ternov and V. S. Tumanov. Radiation from a polarized luminous electron . . . . .	1038

## TECHNICAL PHYSICS

I. B. Borovsky and S. A. Ditsman. Local x-ray spectroscopy . . . . .	1042
Ia. E. Geguzin. Enhanced rate of diffusion in metals of electrolytic origin . . . . .	1045
M. I. Chaevskii. The effect of tin melt on the fatigue strength of steel samples with stress concentrators . . . . .	1049

## CHEMISTRY

N. V. Elagina and B. A. Kasansky. Synthesis of spiro-(5, 6)-dodecane . . . . .	1053
K. M. Efremova, E. A. Ippolitova, Iu. P. Simanov and V. I. Spitsyn. An investigation of the composition of alkali element uranates obtained by a dry procedure . . . . .	1057
M. I. Kabachnik, T. A. Mastriukov, A. E. Shipov and T. A. Melent'eva. The use of Gammette's equation in the tautomeric equilibrium theory. Thionthiolic tautomerism of thiophosphoric compounds . . . . .	1061
I. L. Knuniantz, B. L. Dyatkin and L. S. German. Reactions of hexafluorobutadiene-1,3 with alcohols and amines . . . . .	1065
E. A. Maximuk and G. S. Ginzburg. Polarography of cupric $\alpha$ -alaninate . . . . .	1069
P. S. Meleshko. Higher hydrate of iron oxide . . . . .	1071
A. N. Nesmeyanov, I. F. Lutsenko and S. V. Ponomarev. Production of ketones having a tin atom in the $\alpha$ -position in their carbonyl group . . . . .	1073
A. M. Rubinstein, V. A. Afanas'eva, V. M. Akimov, N. A. Pribytkova and K. I. Slovetskaya. The structure and catalytic activity of $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ -catalysts as influenced by the composition and thermal treatment conditions . . . . .	1076
V. A. Smit, A. V. Semenovskii, V. M. Medvedeva and V. F. Kucherov. On pseudoion cyclization. A new method of $\alpha$ -ionone production by pseudoionone cyclization . . . . .	1080
M. S. Furman, A. D. Shestakova, I. L. Arest-Iakubovich and N. A. Lubitsyna. Oxidation of <i>n</i> -butane in acetic acid solution by air under pressure . . . . .	1083



## PHYSICAL CHEMISTRY

	Pages
E. E. Nikitin. Vibrational relaxation of diatomic molecules . . . . .	1085
L. L. Strizhak, S. G. Demidenko and A. E. Brodsky. Isotopic exchange of nitrogen between aminocompounds and liquid ammonia . . . . .	1089
O. A. Timofeevicheva and P. P. Pugachevich. Surface tension of metallic indium . . . . .	1093
E. Z. Utianskaia, A. U. Stepaniants, M. I. Vinnic and N. M. Chirkov. Acidity function and molecular composition of hydrofluoric acid calculated from nuclear magnetic resonance data for $F^{19}$ . . . . .	1095
D. M. Chizhikov and L. G. Berezkina. The effects of added alkali metal compounds on the kinetics of zinc silicate reduction by carbon monoxide . . . . .	1099
C. A. Shreiner and P. I. Zubov. Determination of internal stresses in glue films between solid surfaces stuck together . . . . .	1102

## CHEMICAL TECHNOLOGY

A. I. Vitkin. Annealing and hot coating combined in a single process by the use of salt melts . . . . .	1105
---	------

## GEOLOGY

R. G. Garetsky, V. I. Samodurov and A. L. Ianshin. On the stratigraphy of upper cretaceous deposits of the Kassarkin anticlinal on the western shore of the Aral Sea . . . . .	1109
V. G. Morozova. Stratigraphy of danian-montian deposits of the Crimea, based on the foraminifera . . . . .	1113
S. V. Nechaev. On the problem of the genesis of dolomites and dolomitic limestones of the South-Western outlying regions of the Donetsk basin . . . . .	1117
G. I. Theodorovich, L. P. Grozdilova, N. S. Lebedeva and R. O. Khachatryan. On the subdivision of the Lower Visian and of the bordering Visian and Tournaian strata of the Bashkirian highland according to their foraminiferal faunas . . . . .	1120
I. N. Tikhvinsky. On the geologic age of the Solikamsk Series . . . . .	1124
P. V. Fedorov. On the fluctuations of the Black Sea level at the post-glacial time . . . . .	1127

## OCEANOLOGY

N. V. Parin. On the resemblance in the geographic distribution of <i>Sardina pilchardus</i> ( <i>Sardinas sagax</i> ), and <i>Cypselurus pinnatibaratus</i> . . . . .	1130
---	------

## PALAEONTOLOGY

A. G. Wologdin. Tersiididae from Cambrian deposits of the Chita region . . . . .	1133
V. Kh. Roshka. Variation and taxonomic position of Nassidae from the Lower Sarmation of the Moldavian SSR . . . . .	1137

## MICROBIOLOGY

B. A. Fikhman. The principle of immersion microrefractometry for a direct determination of live and dead bacterial cells . . . . .	1141
--	------

## BIOPHYSICS

L. A. Blumenfeld, A. E. Kalmanson and Shen Pei-gen. Features of the electronic structure of nucleic acids and their complexes with proteins . . . . .	1144
---	------

## BIOCHEMISTRY

E. Bukhovich and A. N. Belozerskii. Some data on the mechanism of the synthesis and utilization of polyphosphates in yeast . . . . .	1147
G. I. Semenenko. On the precursors of purines of nucleic acids in higher plants . . . . .	1150
N. M. Sisakyan and N. A. Gumilevskaya. On the nucleotid composition of the nucleic acids in <i>Bombyx mori</i> L. . . . .	1154
N. M. Emanuel', L. P. Lipchina, I. I. Pelevina and T. E. Lipatova. The selective inhibition of the activity of oxidation-reduction enzymes in tumoral cells when acted upon with inhibitors of chain reactions . . . . .	1157

## PLANT MORPHOLOGY

T. M. Pokrovskaya. Stages in the bush formation in meadow clover under conditions prevailing in the Moscow region . . . . .	1160
---	------

## PLANT PHYSIOLOGY

B. A. Rubin and M. E. Ladygina. Greening of seedlings, as affected by streptomycin . . . . .	1163
--	------

214

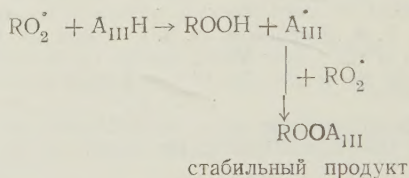
E. F. Polikarpova. Ovariogeny in lambs of the Soviet Merino breed . . . . . 116

## PHYSIOLOGY

- M. I. Efimov. A method for developing tolerance to the homotransplant in a recipient at the post-embryonic stage . . . . . 117  
 T. A. Shliakhter. Alteration in the excitability of n. ischadicus in the rat, following severance . . . . . 117

## ПОПРАВКИ

В статье К. И. Иванова и Е. Д. Вилианской «О взаимодействии замедлителей автоокисления углеводов с алкильными и перекисными радикалами», помещенной в ДАН, т. 121, № 1, 1958 г., в схеме на стр. 110 последнее уравнение с правой стороны следует читать



В мою статью, помещенную в ДАН, т. 121, № 5, 1958 г. (Л. А. Гутник «К арифметике матриц»), необходимо внести следующие исправления:

На стр. 787, строка 19, напечатано «не меньших», следует читать «меньших».

На стр. 787, строка 17 снизу, напечатано  $\mu A_0(\pi, \pi) \nu = A_0(\rho, \rho)$ , следует читать  $\mu A_0(\pi, \rho) \nu = A_0(\pi, \rho)$ .

На стр. 788 в формулах (9), (11) и (13) напечатано  $\mathcal{A}_i^{[p]}$ , следует читать  $2\mathcal{A}_i^{[p]}$ .

На стр. 789, формула (15), напечатано  $c_p(\pi, \rho)$ , следует читать  $c_p(\epsilon^A, \epsilon^A)$ .

На стр. 789, строку 16 снизу следует читать

$$a_i(\gamma^A, \delta^A) = \prod_{p \in D(\delta\gamma)} a_i((\gamma^{[p]})^A, (\delta^{[p]})^A).$$

Л. А. Гутник



Л. А. АЙЗЕНБЕРГ

# О ПЛЮРИГАРМОНИЧЕСКИХ ФУНКЦИЯХ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 20 X 1958)

Мы называем плюригармонической функцией действительную часть аналитической функции  $n$  комплексных переменных. Ниже исследуется вопрос об условиях разрешимости задачи Дирихле в классе плюригармонических функций и о характеристических свойствах этих функций. Для простоты изложение ведется для случая двух комплексных переменных, т. е. для бигармонических функций.

Пусть  $D$  — двоякокруговая область с центром в точке  $(0, 0) \in D$  пространства комплексных переменных  $(w, z)$ , граница которой дважды непрерывно дифференцируема и аналитически выпукла извне, причем кривая  $|\omega| = \Phi(|z|)$ , соответствующая в «абсолютной четвертьплоскости» границе  $D$ , выпукла. Область  $D$  можно задать как область, ограниченную неаналитической гиперповерхностью  $|\omega| = r_1(\tau)$ ,  $|z| = r_2(\tau)$ ,  $0 \leq \tau \leq 1$ , где  $r_1(0) = 0$ ,  $0 < r_1'(\tau) \leq \frac{r_1(\tau)}{\tau}$ ,  $r_1(1) < \infty$ ,  $r_2(\tau) = \exp \left[ - \int_0^\tau \frac{\tau}{1-\tau} d \ln r_1(\tau) \right]$  (1).

Лемма 1. Если  $F(r_1(\tau)e^{iQ}, r_2(\tau)e^{i(Q-t)})$  — действительная непрерывная функция, заданная на границе области  $D$ , то интеграл Пуассона — Темлякова I рода (2)

$$f(w, z) = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} dt \int_0^1 d\tau \int_0^{2\pi} \frac{(1-\rho^2) F(r_1(\tau)e^{iQ}, r_2(\tau)e^{i(Q-t)})}{1+\rho^2-2\rho \cos(Q-\varphi)} dQ, \quad (1)$$

где  $\rho e^{i\varphi} = u = \tau \frac{w}{r_1(\tau)} + (1-\tau) \frac{ze^{it}}{r_2(\tau)}$ , представляет собой бигармоническую функцию в  $D$ , непрерывную в замкнутой области  $\bar{D}$ .

При доказательстве леммы 1 используется тот факт, что если  $\varphi(u)$  — гармоническая функция в круге  $|u| < 1$ , то она является при фиксированных  $(\tau, t)$  бигармонической функцией переменных  $(w, z)$  в области  $D$ , что проверяется непосредственным вычислением.

Лемма 2. Предел последовательности бигармонических функций, равномерно сходящейся внутри области  $S$ , есть функция, бигармоническая в  $S$ .

Доказательство леммы 2 проводится так же, как доказательство аналогичного предложения для гармонических функций (3).

Теорема 1. Если  $F$  — действительная функция, суммируемая на границе области  $D$ , то интеграл Пуассона — Темлякова I рода (1) представляет собой функцию, бигармоническую в области  $D$ .

Доказательство вытекает из лемм 1 и 2 и из того, что класс функций, непрерывных на  $\Gamma$  — границе области  $D$ , всюду плотен (в смысле сходимости в среднем в  $L^1$ ) в пространстве функций, суммируемых на  $\Gamma$ .

На  $\Gamma$  можно задать естественным образом трехмерную меру  $\mu$  (4).

Введем следующие обозначения:  $l[f(\omega, z)] = f + x_1 f'_x + y_1 f'_y + x_1 f'_{x_1} + y_1 f'_{y_1}$ , где  $\omega = x + iy$ ,  $z = x_1 + iy_1$ ;  $l_1[f(r_1(\tau)u, r_2(\tau)ue^{-it})] = f + v f'_v + s f'_s$ , где  $u = v + is$ .

Лемма 3. Если  $\varphi(u)$  — гармоническая функция в круге  $|u| < 1$ , то существует единственная гармоническая в круге  $|u| < 1$  функция  $\Phi(u)$  такая, что  $\varphi \equiv l_1[\Phi]$ .

Для доказательства леммы 3 используется формула  $l_1[\operatorname{Re} \psi] \equiv \operatorname{Re}(\psi + u\psi')$  где  $\psi(u)$  — произвольная функция, аналитическая в круге  $|u| < 1$ .

Теорема 2. Для того чтобы ограниченная на  $\Gamma$  действительная функция  $F(r_1(\tau)e^{iQ}, r_2(\tau)e^{i(Q-t)})$  совпадала почти всюду (в смысле меры  $\mu$ ) с угловыми граничными значениями некоторой ограниченной бигармонической в  $D$  функции, необходимо и достаточно, чтобы почти в каждой точке границы  $\Gamma$  имела место следующая формула:

$$f(\omega, z) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} dt \int_0^1 F(r_1(\tau)u, r_2(\tau)ue^{-it}) d\tau, \quad (2)$$

где  $F(r_1(\tau)u, r_2(\tau)ue^{-it})$  — функция, гармоническая и ограниченная в круге  $|u| < 1$ , принимающая почти всюду на его границе значения  $F(r_1(\tau)e^{iQ}, r_2(\tau)e^{i(Q-t)})$ , и  $f(r_1(\tau)u, r_2(\tau)ue^{-it})$  — функция, гармоническая в круге  $|u| < 1$  и такая, что  $F \equiv l_1[f]$ .

При доказательстве теоремы 2 применяется интеграл (1) от  $F$  и выясняется, что выполнение почти всюду на  $\Gamma$  формулы (2) необходимо и достаточно для того, чтобы функция  $f(\omega, z)$  из (1) совпадала в  $D$  с функцией  $f(\omega, z)$  из (2). Затем делается переход от функции  $f$  к функции  $F$ . Используются некоторые свойства меры  $\mu$  (4).

Следствие 1. Для того чтобы непрерывная на  $\Gamma$  действительная функция  $F$  представляла собой граничные значения некоторой функции, бигармонической в  $D$  и непрерывной в  $\bar{D}$ , необходимо и достаточно выполнение формулы (2) в каждой точке границы  $\Gamma$ .

Определение 1. Пусть  $\phi(r_1(\tau)e^{iQ}, r_2(\tau)e^{i(Q-t)})$  — действительная функция, определенная и ограниченная на  $\Gamma$ . Построим ограниченную функцию  $\phi(r_1(\tau)u, r_2(\tau)ue^{-it})$ , гармоническую в круге  $|u| < 1$  и принимающую на его границе (почти всюду) значения  $\phi(r_1(\tau)e^{iQ}, r_2(\tau)e^{i(Q-t)})$ . Пусть  $\varphi \equiv l_1[\phi]$ . Если  $\varphi$  ограничена в  $D$ , то функцию  $\phi(r_1(\tau)e^{iQ}, r_2(\tau)e^{i(Q-t)})$  назовем гармонически ограниченной на  $\Gamma$ ; если  $\varphi$  непрерывна в замкнутой области  $\bar{D}$ , то функцию  $\phi$  назовем гармонически непрерывной на  $\Gamma$ .

Теорема 3. Для того чтобы гармонически ограниченная на  $\Gamma$  функция  $f(r_1(\tau)e^{iQ}, r_2(\tau)e^{i(Q-t)})$  совпадала почти всюду с угловыми граничными значениями некоторой ограниченной бигармонической в  $D$  функции, необходимо и достаточно, чтобы почти в каждой точке  $\Gamma$  имела место формула (2), где  $f(r_1(\tau)u, r_2(\tau)ue^{-it})$  — гармоническая и ограниченная в круге  $|u| < 1$  функция, принимающая почти всюду на его границе значения  $f(r_1(\tau)e^{iQ}, r_2(\tau)e^{i(Q-t)})$ , и  $F \equiv l_1[f]$ .

Доказательство теоремы 3 вытекает из теоремы 2.

Следствие 2. Для того чтобы гармонически непрерывная на  $\Gamma$  функция  $f(r_1(\tau)e^{iQ}, r_2(\tau)e^{i(Q-t)})$  совпадала с граничными значениями некоторой функции, бигармонической в  $D$  и непрерывной в замкнутой области  $\bar{D}$ , необходимо и достаточно, чтобы в каждой точке  $\Gamma$  имела место формула (2), где  $f(r_1(\tau)u, r_2(\tau)ue^{-it})$  — гармоническая в круге  $|u| < 1$  функция, принимающая на его границе значения  $f(r_1(\tau)e^{iQ}, r_2(\tau)e^{i(Q-t)})$ , и  $F \equiv l_1[f]$ .

Замечание 1. Теорема 2 и следствие 1 накладывают на задаваемую на  $\Gamma$  функцию более слабые ограничения, чем теорема 3 и следствие 2, но последние более удобны для приложений (см. теоремы 4 и 5).

Замечание 2. В приведенных предложениях найдены условия разрешимости задачи Дирихле в классе бигармонических функций для всей



раницы области  $D$ . До сих пор такие условия или были очень сложны<sup>(8,9)</sup>, или были известны лишь для двумерных «исключительных» частей границ некоторых областей<sup>(5-7)</sup>.

Теорема 4 (I характеристическое свойство бигармонических функций). Пусть  $f(w, z)$  — действительная, непрерывно дифференцируемая в области  $D$  функция и  $F \equiv l[f]$ . Для того чтобы функция  $f$  была бигармонической в  $D$ , необходимо и достаточно, чтобы всюду внутри  $D$  была справедлива формула

$$(r_1(\tau_0) ke^{iQ_0}, r_2(\tau_0) ke^{i(Q_0-t_0)}) = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} dt \int_0^1 d\tau \int_0^{2\pi} F(r_1(\tau)m, r_2(\tau)me^{-it}) dx, \quad (3)$$

начиная с достаточно малых  $r$ , где  $m = u + rpe^{i\alpha}$ ,  $0 \leq k < 1$ ,  $r > 0$ ,  $u = ke^{iQ_0}\rho$ ,  $\rho = \tau \frac{r_1(\tau_0)}{r_1(\tau)} + (1-\tau) \frac{r_2(\tau_0)}{r_2(\tau)} e^{i(t-t_0)}$ .

Теорема 5 (II характеристическое свойство бигармонических функций). Пусть  $f(w, z)$  — действительная, непрерывно дифференцируемая в области  $D$  функция и  $F \equiv l[f]$ . Для того чтобы функция  $f$  была бигармонической в  $D$ , необходимо и достаточно, чтобы всюду внутри  $D$  была справедлива формула

$$\int_0^{2\pi} f(r_1(\tau_0)n, r_2(\tau_0)ne^{-it_0}) dx = \int_0^{2\pi} dt \int_0^1 F(r_1(\tau)u, r_2(\tau)ue^{-it}) d\tau,$$

начиная с достаточно малых  $r$ , где  $n = ke^{iQ_0} + re^{i\alpha}$ ,  $0 \leq k < 1$ ,  $r > 0$ ,  $u = ke^{iQ_0}\rho$ ,  $\rho = \tau \frac{r_1(\tau_0)}{r_1(\tau)} + (1-\tau) \frac{r_2(\tau_0)}{r_2(\tau)} e^{i(t-t_0)}$ .

Доказательство теорем 4 и 5 опирается на следствие 2 и на характеристическое свойство гармонических функций одного комплексного переменного<sup>(3)</sup>.

Замечание 3. Формула (3) имеет простой геометрический смысл: интегрирование оператора  $l[f]$  производится по гиперповерхности, ограничивающей некоторую «трубовидную» область.

Замечание 4. Пользуясь теоремами 4 и 5, можно дать критерии бигармоничности непрерывно дифференцируемой функции в любой области  $S$ , рассматривая в каждой точке  $S$  соответствующие двоякокруговые окрестности, выбор которых определяется выбором произвольной функции  $r_1(\tau)$ , подчиненной лишь следующим требованиям:  $r_1(0) = 0$ ,  $r_1(1) < \infty$ ,  $0 < r'_1(\tau) \leq \frac{r_1(\tau)}{\tau}$ .

Замечание 5. В случае одного комплексного переменного теоремы 4 и 5 дают характеристические свойства гармонических функций, отличные от общеизвестного характеристического свойства этих функций — теоремы Гаусса<sup>(3)</sup>.

Замечание 6. Все содержание настоящей заметки сохраняется и в том случае, если областью  $D$  является бицилиндр  $|w| < 1$ ,  $|z| < 1$ . Но теоремы 4 и 5 принимают в случае бицилиндра наиболее сложный вид, что является необычным для теории функций многих комплексных переменных<sup>(6)</sup>.

Выражаю глубокую благодарность проф. А. А. Темлякову.

Московский областной педагогический институт  
им. Н. К. Крупской

Поступило  
7 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Темляков, ДАН, 120, № 5 (1958). <sup>2</sup> Л. А. Айзенберг, ДАН, 120, № 5 (1958). <sup>3</sup> А. И. Маркушевич, Теория аналитических функций, М., 1950. <sup>4</sup> Л. А. Айзенберг, Уч. зап. Московск. обл. пед. инст., 77, 13, 111 (1958). <sup>5</sup> S. Bergman, J. Marcinkiewicz, Fund. Math., 33, 75 (1945). <sup>6</sup> Б. А. Фукс, Теория аналитических функций многих комплексных переменных, М., 1948. <sup>7</sup> H. Lewy, Comm. Pure and Appl. Math., 9, 295 (1956). <sup>8</sup> F. Severi, Mem. Acc. Italia, 2, 1 (1931). <sup>9</sup> G. B. Rizza, Math. Ann., 130, 3 (1955).

М. А. БАРТОШЕВИЧ

# ПЛОСКО-ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ ТКНИ ГИПЕРПОВЕРХНОСТЕЙ

(Представлено академиком П. С. Александровым 14 X 1958)

1.  $p$ -тканью в пространстве  $n$  измерений (при  $p > n$ ) называется совокупность  $p$  семейств гиперповерхностей, каждое из которых зависит от одного параметра.  $p$ -ткани, переводящиеся друг в друга точечными преобразованиями бесконечной аналитической группы, называются эквивалентными.  $p$ -ткани, эквивалентные  $p$  семействам параллельных гиперповерхностей, назовем плоско-параллельными.

Плоско-параллельные  $p$ -ткани изучались Бляшке <sup>(1)</sup> и его учениками (для различных числовых значений  $n$  и  $p$ ). Либер <sup>(2)</sup> получил инвариантный признак плоско-параллельных  $p$ -тканей для  $n = 2$ .

В настоящей заметке дается инвариантный признак плоско-параллельных  $p$ -тканей в  $n$ -мерном пространстве для произвольных  $n$  и  $p$ . Работа выполнена при помощи инвариантного метода исследования погруженных многообразий, развитого Г. Ф. Лаптевым <sup>(3, 4)</sup> и А. М. Васильевым <sup>(5)</sup>.

2. Рассмотрим пространство представления бесконечной аналитической группы <sup>(6)</sup>, точками которого являются первые интегралы вполне интегрируемой системы инвариантных форм  $\omega^i$ . Структурные уравнения для инвариантных форм исходной группы и ее нормальных продолжений имеют вид

$$\begin{aligned} D\omega^k &= [\omega^i \omega_l^k] \quad (i, k = 1, 2, \dots, n), \\ D\omega_l^k &= [\omega_l^i \omega_l^k] + [\omega^i \omega_l^k]. \end{aligned} \quad (1)$$

В рассматриваемом пространстве мы определим  $p$ -ткань уравнениями

$$\tilde{\lambda}_{k\alpha}^\alpha \omega^k = 0 \quad (\alpha, \beta = 1, 2, \dots, p), \quad (2)$$

каждое из которых вполне интегрируемо.

Условиями полной интегрируемости каждого из уравнений (2) являются

$$d\tilde{\lambda}_{k\alpha}^\alpha - \tilde{\lambda}_{k\alpha}^\alpha \omega_l^i + \theta^\alpha \tilde{\lambda}_k^\alpha = \tilde{\lambda}_{k\alpha}^\alpha \omega^i, \quad \tilde{\lambda}_{[kl]}^\alpha = 0, \quad (3)$$

где  $\theta$  — новые пфаффовы формы, которые мы в дальнейшем исключим.

3. Пусть сперва  $p = n + 1$ . Введем новые переменные, положив

$$\lambda_k^\alpha = \tilde{\lambda}_k^\alpha \frac{\tilde{a}^\alpha}{V \tilde{a}^1 \dots \tilde{a}^{n+1}}, \quad (4)$$

где  $\tilde{a}^\beta$  — минор  $n$ -го порядка матрицы  $\|\tilde{\lambda}_k^\alpha\|$ , не содержащей строки с номером  $\beta$ . Тогда система (3) примет вид

$$\Delta \lambda_k^\alpha = d\lambda_k^\alpha - \lambda_l^i \omega_l^i + \frac{1}{n} \lambda_k^\alpha (\omega_1^n + \dots + \omega_n^n) = \lambda_{kl}^\alpha \omega_l \quad (5)$$

Эта система дифференциальных уравнений определяет систему многообразий, погруженных в пространство первых интегралов системы форм





следовательно, является абсолютным инвариантом. Величины

$$b_{ki}^{\hat{\alpha}} \quad (14)$$

являются абсолютными тензорами.

Теорема 2. Для того чтобы  $r$ -ткань в  $n$ -мерном пространстве при  $n > 2$  была эквивалентна плоско-параллельной  $r$ -ткани, необходимо и достаточно обращение в нуль величин (8) и (14), т. е.

$$A_{i_1 \dots i_n}^l = 0, \quad b_{ki}^{\hat{\alpha}} = 0.$$

Для доказательства воспользуемся голономным каноническим репером (10). В этом репере при  $b_{ki}^{\hat{\alpha}} = 0$  система (2) приводится к виду

$$\lambda_1^1 du^1 = 0, \dots, \lambda_n^n du^n = 0, \quad \lambda_i^{n+1} du^i = 0, \quad (15)$$

$$C_i^{n+2} \lambda_i^{n+1} du^i = 0, \dots, C_i^p \lambda_i^{n+1} du^i = 0, \quad \text{где } C_i^{\hat{\alpha}} = \text{const.}$$

При  $A_{i_1 \dots i_n}^l = 0$  и  $n > 2$  система (15) приводится к виду

$$\lambda_1^1 du^1 = 0, \dots, \lambda_n^n du^n = 0, \quad M\varphi_i(u^i) du^i = 0, \quad (16)$$

$$MC_i^{n+2} \varphi_i(u^i) du^i = 0, \dots, MC_i^p \varphi_i(u^i) du^i = 0, \quad \text{где } C_i^{\hat{\alpha}} = \text{const.}$$

Непосредственно видно, что уравнения (16) определяют  $r$ -ткань, эквивалентную плоско-параллельной  $r$ -ткани.

Замечание 1. При  $n = 3$  относительные тензоры  $A_{i_1 \dots i_n}^l$  превращаются в относительные инварианты  $A^l$ , удовлетворяющие уравнениям

$$dA^l = {}^{1/3} A^l (\omega_1^1 + \dots + \omega_n^n) + A_k^l \omega^k. \quad (17)$$

Замечание 2. При  $n = 2$  тензоры  $b_{il}^{\hat{\alpha}}$  принимают вид  $b_l^{\hat{\alpha}}$ .

6. В случае  $n = 2$  не все изложенные рассуждения проходят. Введем величину

$$A = \lambda_1^{[2} \lambda_{212}^{1]} + \lambda_2^{[2} \lambda_{121}^{1]} + \lambda_1^{[1} \lambda_{122}^{2]} + \lambda_2^{[1} \lambda_{211}^{2]}. \quad (18)$$

Она удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$dA = A (\omega_1^1 + \omega_2^2) + A_i \omega^i, \quad (19)$$

следовательно, является относительным инвариантом, равенство которого нулю должно иметь инвариантный смысл.

Теорема 3. Для того чтобы  $r$ -ткань в двумерном пространстве была эквивалентна плоско-параллельной  $r$ -ткани, необходимо и достаточно обращение в нуль величин (18) и (14) т. е.

$$A = 0, \quad b_l^{\hat{\alpha}} = 0.$$

В заключение приношу глубокую благодарность проф. Г. Ф. Лаптеву за руководство и помощь в работе.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
9 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. Blaschke, Einführung in die Geometrie der Waben, Basel, 1955. <sup>2</sup> А. Е. Либбер, Тр. Семинара по векторн. и тензорн. анализу, в. IX (1956). <sup>3</sup> Г. Ф. Лаптев, ДАН, 78, № 2 (1951). <sup>4</sup> Г. Ф. Лаптев, Тр. Моск. матем. общ., 2 (1953). <sup>5</sup> А. М. Васильев, ДАН, 79, № 1 (1951). <sup>6</sup> E. Cartan, Oeuvres complètes, 2, 1955.



В. С. ВИДЕНСКИЙ

# О НЕРАВЕНСТВАХ СТИЛТЬЕСА И С. Н. БЕРНШТЕЙНА ДЛЯ МНОГОЧЛЕНОВ ЛЕЖАНДРА

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 17 X 1958)

Обозначим через  $P_n(x)$  многочлены Лежандра, нормированные условием  $P_n(1) = 1$ . Как известно,

$$|P_n(x)| \leq 1, \quad -1 \leq x \leq +1, \quad (1)$$

и, кроме того, эти многочлены удовлетворяют следующим неравенствам Стильтьеса:

$$(1 - x^2)^{1/4} |P_n(x)| < \sqrt{\frac{2}{\pi n}}, \quad -1 \leq x \leq +1; \quad (2)$$

$$(1 - x^2) |P'_n(x)| < \sqrt{\frac{2n}{\pi}}, \quad -1 \leq x \leq +1. \quad (3)$$

Точная константа в неравенстве (2) была впервые указана С. Н. Бернштейном в работе (1). В той же статье С. Н. Бернштейн доказал еще одно важное неравенство

$$(1 - x^2)^{3/4} |P'_n(x)| < \sqrt{\frac{6n}{\pi}}, \quad -1 \leq x \leq +1. \quad (4)$$

Вывод неравенств (2), (3), (4), данный С. Н. Бернштейном, основан на дифференциальном уравнении

$$(1 - x^2) y'' - 2xy' + n(n+1)y = 0,$$

которому удовлетворяют многочлены Лежандра. Фейер в статье (2) дал вывод неравенств (2) и (3), впрочем без точных констант, основанный на принципиально иной идее, исходя из введенного им в рассмотрение класса производящих функций.

Ни в работах цитированных выше авторов, ни в монографии Сегё (3), в которой подробно трактуются эти вопросы, мы не находим указаний на то, что неравенства (3) и (4) по сути дела являются следствиями неравенства (2), причем, как мы покажем, этот последний факт не является специальным свойством многочленов Лежандра, а справедлив для произвольных многочленов  $R_n(x)$  данной степени  $n$ . Из сделанного мною (4) недавно обобщения неравенств В. А. Маркова легко вытекает следующий результат.

**Теорема.** Если многочлен  $R_n(x)$  степени  $\leq n$  удовлетворяет неравенству

$$\sqrt{1 - x^2} |R_n(x)| \leq L, \quad -1 \leq x \leq +1, \quad (5)$$

где  $L$  — данное положительное число, то справедливо неравенство

$$(1 - x^2) |R'_n(x)| \leq 4L(n+1), \quad -1 \leq x \leq +1. \quad (6)$$

Действительно, переписывая неравенство (5) в виде

$$(1 - x^2) |R_n(x)| \leq L \sqrt{1 - x^2}, \quad -1 \leq x \leq +1, \quad (7)$$

мы можем применить мою теорему об ограничении производной (при  $\alpha = 0$ ). Будем иметь

$$|(1 - x^2) R'_n(x) - 2x R_n(x)| \leq \frac{L}{2} |T'_{n+2}(1) - T'_n(1)| = 2L(n+1), \quad -1 \leq x \leq +1, \quad (8)$$

где  $T_n(x) = \cos n \arccos x$ .

С другой стороны, из неравенства (5) следует (см. (5), отдел VI, задача 80), что

$$|R_n(x)| \leq L(n+1), \quad -1 \leq x \leq +1. \quad (9)$$

Из (8) и (9) непосредственно вытекает требуемое утверждение (6).

Если, как это имеет место в случае многочленов Лежандра, многочлен  $R_n(x)$ , кроме неравенства (5), удовлетворяет еще неравенству

$$|R_n(x)| \leq M, \quad -1 \leq x \leq +1, \quad (10)$$

то отсюда и из (8) получим

$$(1 - x^2) |R'_n(x)| \leq 2L(n+1) + 2M, \quad -1 \leq x \leq +1. \quad (11)$$

Обращаясь к многочленам Лежандра, в соответствии с (1) и (2), мы должны положить  $M = 1$  и  $L = \sqrt{2/\pi n}$ , тогда (11) дает

$$(1 - x^2) |P'_n(x)| \leq 2 \sqrt{\frac{2}{\pi n}} (n+1) + 2 \sim 2 \sqrt{\frac{2n}{\pi}}, \quad -1 \leq x \leq +1. \quad (12)$$

Коэффициент при  $\sqrt{n}$  в правой части (12) в 2 раза превосходит точную константу, стоящую в (3).

Мы уже отмечали выше, что Фейер использовал для получения неравенств (2), (3) некоторый класс производящих функций. В качестве коэффициентов этих производящих функций фигурируют многочлены  $F_n(x)$ , которые в известном смысле обобщают многочлены Лежандра. Эти многочлены удовлетворяют неравенству

$$\sqrt{1 - x^2} |F_n(x)| \leq 4, \quad -1 \leq x \leq +1. \quad (13)$$

Неравенство типа (3) для них, по-видимому, не было известно. В работе Фейера имеется лишь оценка разности  $|F_{n+2}(x) - F_n(x)|$ , которая только в частном случае многочленов Лежандра, благодаря специальному тождеству, приводит к неравенству (3). Наша теорема дает

$$(1 - x^2) |F'_n(x)| \leq 16(n+1), \quad -1 \leq x \leq +1. \quad (14)$$

При некотором ограничении на производящую функцию Фейера многочлены  $F_n(x)$ , в нее входящие, удовлетворяют более сильному, чем (13), неравенству

$$\sqrt{1 - x^2} |F_n(x)| \leq \frac{C_1}{n^{1-\rho}}, \quad 0 < \rho < 1, \quad -1 \leq x \leq +1. \quad (15)$$

Тогда из (6) вытекает следующая оценка:

$$(1 - x^2) |F'_n(x)| \leq 4C_1 n^\rho, \quad -1 \leq x \leq +1. \quad (16)$$



Интересно отметить, что неравенство С. Н. Бернштейна (4) также является, с точностью до постоянного множителя, прямым следствием неравенства (2). А именно, для произвольного многочлена  $R_n(x)$ , удовлетворяющего неравенству

$$(1 - x^2)^{1/4} |R_n(x)| \leq L, \quad -1 \leq x \leq +1, \quad (17)$$

справедливо неравенство

$$(1 - x^2)^{1/4} |R'_n(x)| \leq CLn, \quad -1 \leq x \leq +1, \quad (18)$$

где  $C$  — некоторая постоянная, не зависящая от  $n$ . Этот факт вытекает из применения к многочлену  $R_n(x)$  оценки, полученной в работе В. К. Дзядыка (6).

Обратимся теперь к ультрасферическим многочленам

$$P_n^{(\lambda)}(x) = AP_n^{(\alpha, \alpha)}(x), \quad \alpha = \lambda - 1/2, \quad (19)$$

где  $P_n^{(\alpha, \alpha)}(x)$  — многочлен Якоби, соответствующий весовой функции  $(1 - x^2)^{\alpha}$ . Известно (см. (3), формула 7.33.5), что при  $0 < \lambda < 1$  многочлен  $P_n^{(\lambda)}(x)$  удовлетворяет неравенству

$$(\sqrt{1 - x^2})^\lambda |P_n^{(\lambda)}(x)| < \frac{2^{1-\lambda}}{\Gamma(\lambda)n^{1-\lambda}}, \quad -1 \leq x \leq +1. \quad (20)$$

Для многочленов  $P_n^{(\lambda)}(x)$ ,  $0 < \lambda < 1$ , С. Н. Бернштейн (1) также установил неравенство, обобщающее неравенство (4). Как и в случае многочленов Лежандра, полученное неравенство не рассматривалось, как вытекающее из условия (20). Между тем, учитывая (20) и применяя к  $P_n^{(\lambda)}(x)$  теорему В. К. Дзядыка, мы получим неравенство

$$(\sqrt{1 - x^2})^{\lambda+1} \left| \frac{d}{dx} P_n^{(\lambda)}(x) \right| < C \frac{2^{1-\lambda}}{\Gamma(\lambda)} n^\lambda, \quad -1 \leq x \leq +1,$$

где  $C$  — постоянная, зависящая только от  $\lambda$ .

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
17 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Н. Бернштейн, Собр. соч., 2, статья № 51, 1954, стр. 65. <sup>2</sup> L. Fejér, Math. Zs., 24, 285 (1926). <sup>3</sup> G. Szegő, Orthogonal Polynomials, N. Y., 1939, p. 159. <sup>4</sup> В. С. Виденский, ДАН, 120, № 3 (1958). <sup>5</sup> Г. Полиа, Г. Сеге, Задачи и теоремы из анализа, 2, М., 1956. <sup>6</sup> В. К. Дзядык, Изв. АН СССР, сер. матем., 20, 623 (1956).

А. Д. МЫШКИС и А. Ф. НАУМОВИЧ

# УТОЧНЕНИЕ МЕТОДА ВОЗВРАТНЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ С ЗАПАЗДЫВАЮЩИМ АРГУМЕНТОМ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 6 X 1958)

Указанное в заголовке работы уточнение состоит в том, что оценка приращений решения проводится после разбиения оси  $x$  на отрезки длины  $\Delta_0/(n-1)$  ( $n=2, 3, \dots$ ) (а не  $\Delta_0$ , как в работах <sup>(1,2)</sup>), где  $\Delta_0$  — верхняя грань запаздываний. Мы исследуем уравнение

$y'(x) = -M(x)y(x - \Delta(x))$  ( $A \leq x < \infty$ ,  $M(x) \geq 0$ ,  $\Delta(x) \geq 0$ ) (1)  
( $M(x) \leq M_0 < \infty$ ;  $\Delta(x) \leq \Delta_0 < \infty$ ;  $y(x)$  при  $A - \Delta_0 \leq x \leq A$  задано; все эти функции непрерывны). Полученные результаты непосредственно обобщаются на уравнения устойчивости типа более общего вида <sup>(2)</sup>, гл. IV).

Лемма 1. Уравнение

$$\lambda \alpha^n - \alpha + 1 = 0 \quad (n = 2, 3, \dots) \quad (2)$$

при

$$0 < \lambda < (n-1)^{n-1} n^{-n} \quad (3)$$

имеет точно два положительных корня  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , причем

$$1 < \alpha_1 < n(n-1)^{-1} < \alpha_2; \quad (4)$$

прочие корни  $\alpha_3, \dots, \alpha_n$  по модулю больше  $\alpha_2$  и все простые.

Доказательство. Дифференцируя (2) по  $\alpha$ , проверяем, что кратный корень будет только при  $\lambda = \lambda_0 = (n-1)^{n-1} n^{-n}$ ,  $\alpha = \alpha_0 = n(n-1)^{-1}$ . Поэтому при меньшем  $\lambda$  графики  $\beta = \alpha - 1$  и  $\beta = \lambda \alpha^n$  при  $\alpha > 0$  имеют две точки пересечения, лежащие по разные стороны от  $\alpha_0$ . Для прочих же корней, во всяком случае,  $\lambda |\alpha_k|^n - |\alpha_k| + 1 \geq 0$  ( $k = 3, \dots, n$ ), и потому не может быть  $\alpha_1 < |\alpha_k| < \alpha_2$ . Но при  $\lambda \rightarrow 0$   $\alpha_k$  меняется непрерывно и  $|\alpha_k| \rightarrow \infty$ ; поэтому не может быть и  $|\alpha_k| < n(n-1)^{-1}$ . Если же  $|\alpha_k| = \alpha_2$ , то, полагая в равенстве (2)  $\alpha = \alpha_2$  и  $\alpha = \alpha_k = \alpha_2 e^{i\varphi}$  и исключая  $\lambda \alpha_2^n$ , получим

$$\alpha_2 e^{i\varphi/2} \sin \frac{n-1}{2} \varphi = \sin \frac{n}{2} \varphi, \text{ откуда } \varphi \text{ кратно } 2\pi, \text{ что невозможно. Лемма 1 доказана.}$$

Лемма 2. Общий член возвратной последовательности

$$a_{l+n} = a_{l+n-1} - \lambda a_l \quad (l = 0, 1, \dots) \quad (5)$$

при условии (3) можно найти по формуле

$$a_l = C_{l-n+2} a_{n-1} - \lambda \sum_{j=0}^{n-2} C_{l-n-j+1} a_j \quad (l = 0, \pm 1, \dots), \quad (6)$$

где обозначено

$$C_l = \lambda^{-1} (B_1 \alpha_1^{-l} + \dots + B_n \alpha_n^{-l}) \quad (l = 0, \pm 1, \dots), \quad (7)$$

$$B_k = -[(\alpha_k - \alpha_1) \dots (\alpha_k - \alpha_{k-1})(\alpha_k - \alpha_{k+1}) \dots (\alpha_k - \alpha_n)]^{-1}.$$



и этом  $B_1 > 0$ , а все числа  $C_l$  вещественны и

$$C_{l+n} = C_{l+n-1} - \lambda C_l \quad (l = 0, \pm 1, \dots), \quad (8)$$

$$C_{2-n} = \dots = C_0 = 0, \quad C_1 = \dots = C_n = 1, \quad (9)$$

$$C_l > 0, \quad C_l < \alpha_1 C_{l+1} \quad (l = 1, 2, \dots). \quad (10)$$

Доказательство. Согласно теории возвратных последовательностей (см., например, (2), стр. 241) получим

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^{\infty} a_k \alpha^k &\equiv \frac{a_0 + (a_1 - a_0) \alpha + (a_2 - a_1) \alpha^2 + \dots + (a_{n-1} - a_{n-2}) \alpha^{n-1}}{1 - \alpha + \lambda \alpha^n} = \\ &= \lambda^{-1} \sum_{j=0}^{n-1} (a_j - a_{j-1}) \alpha^j \cdot \sum_{k=1}^n B_k \alpha_k^{-1} \sum_{r=0}^{\infty} \alpha^r \alpha_k^{-r} \quad (a_{-1} = 0). \end{aligned}$$

Сравнивая коэффициенты при одинаковых степенях  $\alpha$ , найдем для  $l \geq n$

$$a_l = \lambda^{-1} \sum_{j=0}^{n-1} \sum_{k=1}^n (a_j - a_{j-1}) B_k \alpha_k^{-l+j+1}.$$

Отсюда, перегруппировав слагаемые и воспользовавшись равенством (2), получим (6). Аналогично для  $l = 0, \dots, n-1$

$$a_l = \lambda^{-1} \sum_{k=1}^n B_k \left[ a_l \alpha_k^{-1} - \sum_{j=0}^{l-1} a_j \alpha_k^{-l+j-1} (\alpha_k - 1) \right] = a_l C_1 - \sum_{j=0}^{l-1} a_j C_{l-n-j-1};$$

отсюда, в силу произвольности  $a_0, \dots, a_{n-1}$ , получаем, что

$$C_{2-n} = \dots = C_0 = 0, \quad C_1 = 1. \quad (11)$$

С другой стороны, формула (8) проверяется непосредственно для каждого слагаемого (7) с учетом уравнения (2). Из (8) и (11) вытекают вещественность всех чисел  $C_l$ , а также равенства

$$C_{3-2n} = \dots = C_{-n} = 0 \quad (n \geq 3); \quad C_{1-n} = -\lambda^{-1}, \quad C_2 = \dots = C_n = 1 \quad (n \geq 2),$$

из которых следует справедливость равенств (6) и при  $l = 0, \dots, n-1$ .

Далее, так как  $B_1 > 0$  и  $|\alpha_k| > \alpha_1$  ( $k = 2, \dots, n$ ), то из (7) видим, что существует натуральное  $N$ , для которого  $C_l > 0$  ( $l \geq N$ ). Если так будет и для всех  $l > 0$  и  $C_1 > 0, \dots, C_{m-1} > 0, C_m \leq 0$  ( $m \geq n+1$ ), то, рассматривая возвратную (в силу (8)) последовательность  $a_0 = C_N, a_1 = C_{N+1}, \dots$  и применяя к ней формулу (6) для  $l = m+n-2$ , получим, что  $C_{N+m+n-2} < 0$ , т. е. противоречие. Допустим, наконец, что второе из неравенств (10) впервые нарушается при  $l = m \geq n$ . Тогда, в силу (8),

$$\alpha_1^{n-1} > \frac{C_{m-1}}{C_m} \frac{C_{m-2}}{C_{m-1}} \dots \frac{C_{m-n+1}}{C_{m-n+2}} = \frac{C_{m-n+1}}{C_m} = \frac{C_m - C_{m+1}}{\lambda C_m} \geq \frac{1 - \alpha_1^{-1}}{\lambda},$$

чему противоречит уравнение (2). Лемма 2 доказана.

Переходя к исследованию решения  $y(x)$  ( $A - \Delta_0 \leq x < \infty$ ) уравнения (1), обозначим при фиксированном  $n = 2, 3, \dots$

$$\lambda = \frac{M_0 \Delta_0}{n-1}; \quad A_k = A + \frac{k \Delta_0}{n-1} \quad (k = 0, \pm 1, \dots); \quad \Phi_j = \max_{[A_j - n, A]} y(x) \quad (j = 1, \dots, n-1),$$

и будем считать, что выполнено условие (3).

Лемма 3. Пусть для некоторого  $r = 0, \dots, n-1$  будет  $y(x) \geq 0$  ( $A_{-r} \leq x \leq A$ ),

$$y(A) \left( 1 - \lambda \sum_{j=r+1}^{n-1} \alpha_1^j \right) > \lambda \sum_{j=1}^{n-r-1} \Phi_j + \lambda \sum_{j=n-r}^{n-1} \alpha_1^{r+j-n+1} \Phi_j \quad (12)$$

(причем сумма, у которой верхний предел меньше нижнего, считается равной нулю) и  $y(x) \leq y(A)$  на некотором отрезке  $[A, B]$  ( $A < B < \infty$ ). Тогда при  $A_{k-1} \leq x \leq A_k$ , пока  $A \leq x \leq B$ ,

$$y(x) \geq y(A) - \lambda \sum_{j=1}^k \Phi_j \quad (k = 1, \dots, n-1); \quad (1)$$

$$y(x) \geq (C_{k+r-n+2} - \lambda \sum_{j=r+1}^{n-1} C_{k+r-n-j+2}) y(A) - \lambda C_{k+r-n+2} \sum_{j=1}^{n-r-1} \Phi_j - \\ - \lambda \sum_{j=n-r}^{n-1} C_{k-j+1} \Phi_j \quad (k = n, n+1, \dots); \quad (1)$$

$$y(x) \geq 0. \quad (1)$$

Доказательство. Мы докажем теорему при условии

$$y(x) > 0 \quad (A \leq x < B), \quad (1)$$

так как если нам это удастся, а (16) не выполнено, то достаточно перенести  $B$  в первый при  $x > A$  нуль функции  $y(x)$ , чтобы прийти в противоречие с (15). Далее, (15) вытекает из (13) и (14). Действительно, при  $k \leq n-1$  это сразу следует из (12), а при  $k \geq n$  правая часть (14), в силу (10), больше произведения  $C_{k+r-n+2}$  на разность между левой и правой частями (12). Для доказательства (13) и (14) проинтегрируем равенство (1) от  $A_0$  до  $A_1$ , от  $A_1$  до  $A_2$  и т. д., учитывая, что, в силу (16),  $y(x)$  не возрастает при  $x \geq A_{n-r-1}$  (конечно, все рассуждения ведутся только при  $A \leq x \leq B$ ). Получим

$$\min_{[A_{k-1}, A_k]} y(x) \geq y(A_{k-1}) - \lambda \Phi_k \quad (k = 1, \dots, n-1); \\ y(A_k) \geq y(A_{k-1}) - \lambda y(A) \quad (k = n, \dots, 2n-r-2); \\ y(A_k) \geq y(A_{k-1}) - \lambda y(A_{k-n}) \quad (k = 2n-r-1, 2n-r, \dots).$$

Из первых  $n-1$  этих неравенств сразу следует (13). Далее, обозначим  $b_0 = \Phi_{n-r}, \dots, b_{r-1} = \Phi_{n-1}, b_r = \dots = b_{n-2} = y(A), b_k = y(A_{k-r})$  ( $k \geq n-1$ ). Получим

$$b_{l+n} \geq b_{l+n-1} - \lambda b_l \quad (l = 0, 1, \dots).$$

Отсюда легко проверить (в общем виде это сделано в теореме 2 и замечаниях 1 и 3 работы<sup>(3)</sup>), что все  $b_k \geq a_k$ , где числа  $a_k$  образуют возрастающую последовательность (5) при начальном условии  $a_0 = b_0, \dots, a_{n-1} = b_{n-1}$ . Поэтому, в силу леммы 2, при  $k \geq n-r-1$

$$y(A_k) \geq C_{k+r-n+2} y(A_{n-r-1}) - \lambda \sum_{j=1}^r C_{k+r-n-j+2} \Phi_{n-r+j-1} - \\ - \lambda \sum_{j=r+1}^{n-1} C_{k+r-n-j+2} y(A)$$

и, вследствие (13),  $y(A_k)$  не меньше правой части (14), что и требуется. Лемма 3 доказана.

**Теорема 1.** Пусть  $y(x) \leq y(A) > 0$  ( $A \leq x \leq B$ ),  $y(B) = 0$  для некоторого  $B \in (A, \infty)$ . Тогда  $\max y(x)$  при  $A - \Delta_0 \leq x \leq A$  больше  $y(A)$ .

Доказательство. Если утверждение несправедливо, то можно применить лемму 3, положив  $r = 0$ ,  $\Phi_1 = \dots = \Phi_{n-1} = y(A)$ . Суммируя прогрессию и применяя (2), а затем (4), проверяем выполнение условия (1) и тем самым вступаем в противоречие с (15). Теорема 1 доказана.

**Теорема 2.** Пусть  $y(x) \geq 0$  ( $A - \Delta_0 \leq x \leq A$ ). Тогда при  $A \leq x < \infty$  множество нулей функции  $y(x)$  связано (если не пусто).

Доказательство. Если утверждение неверно, выберем  $B \in (A, \infty)$  так, чтобы  $y(B) = 0$ , а при  $A \leq x \leq B$  множество нулей  $y(x)$  несвязно.



пусть  $y(x)$  достигает наименьшего на отрезке  $[A, B]$  значения при  $x = A'$ . Тогда  $y(A') < 0$ , так как в противном случае  $y(x)$  при  $A \leq x \leq B$  возрастает и не может иметь полуциклов. Применение теоремы 1 к  $-y(x)$  на отрезке  $[A', B]$  приводит к противоречию. Теорема 2 доказана. Применение теоремы 2 после переноса начальной точки дает теорему 3.

**Теорема 3.** Все решения уравнения (1) могут быть трех типов: отличные от нуля для всех достаточно больших  $x$  (неколеблющиеся), меняющие знак на каждом отрезке  $[D - \Delta_0, D]$  ( $A \leq D < \infty$ ) (колеблющиеся) и равные нулю для всех достаточно больших  $x$ .

**Теорема 4.** Любое неколеблющееся решение удовлетворяет для всех достаточно больших  $x$  одной из двух оценок:

$$|y(x)| > C\alpha_1^{-(n-1)x/\Delta_0}, \quad (17)$$

$$|y(x)| < C\alpha_2^{-(n-1)x/\Delta_0} \quad (C = \text{const} > 0) \quad (18)$$

**Доказательство.** После переноса начальной точки можно считать, что  $y(x) > 0$  ( $A - \Delta_0 \leq x \leq A$ ). Обозначая  $b_k = y(A_k)$ , переносим начальную точку в  $A_{n-1}, A_n, \dots$  и применяя лемму 3 при  $r = n - 1$ , мы приходим к двум возможностям. Если неравенство

$$b_k \leq \lambda(\alpha_1^{n-1}b_{k-1} + \dots + \alpha_1 b_{k-n+1}) \quad (k = n - 1, n, \dots) \quad (19)$$

нарушается хотя бы для одного  $k = k'$ , то, в силу леммы 3, (8) и (7) при  $A_{k-1} \leq x \leq A_k$ ,  $k \geq k' + 1$ ,

$$\begin{aligned} y(x) &\geq C_{k-k'+1} b_{k'} - \lambda(C_{k-k'} b_{k'-n+1} + \dots + C_{k-k'-n+2} b_{k'-1}) > \\ &> C_{k-k'+1} [b_{k'} - \lambda(\alpha_1^{n-1} b_{k'-1} + \dots + \alpha_1 b_{k'-n+1})] = \\ &= C' \alpha_1^{-k} + o(\alpha_1^{-k}) > C \alpha_1^{-(n-1)x/\Delta_0}. \end{aligned} \quad (20)$$

Если (19) справедливо для всех  $k$ , то, как при доказательстве леммы 3,  $b_k \leq a_k$  ( $k = 0, 1, \dots$ ), где  $a_k$  образуют возвратную последовательность  $a_k = \lambda(\alpha_1^{n-1} a_{k-1} + \dots + \alpha_1 a_{k-n+1})$  ( $k \geq n - 1$ );  $a_k = b_k$  ( $0 \leq k \leq n - 2$ ). В силу теории таких последовательностей  $a_k$  служат коэффициентами разложения по степеням  $\alpha$  рациональной дроби со знаменателем

$$\begin{aligned} 1 - \lambda(\alpha_1^{n-1} \alpha + \dots + \alpha_1 \alpha^{n-1}) &= -\alpha_1 (\lambda \alpha^n - \alpha + 1) (\alpha - \alpha_1)^{-1} = \\ &= -\alpha_1 \lambda (\alpha - \alpha_2) \dots (\alpha - \alpha_n). \end{aligned}$$

Разлагая ее на элементарные дроби и вспоминая лемму 1, получим

$$a_k = C' \alpha_2^{-k} + \dots + E' \alpha_n^{-k} = C' \alpha_2^{-k} + o(\alpha_2^{-k}),$$

откуда, аналогично (20), выводим (18). Теорема 4 доказана.

Колеблющиеся решения по самой грубой оценке ((<sup>2</sup>), стр. 72) мажорируются функцией  $C(M_0 \Delta_0)^{x/\Delta_0}$ ; отметим, что  $M_0 \Delta_0 < \alpha_1^{-(n-1)}$ . Было бы желательно эту мажоранту уточнить.

Условие (3) можно записать в виде  $0 < M_0 \Delta_0 < (n - 1)^n n^{-n}$  и, увеличивая  $n$ , видим, что все теоремы справедливы, если (3) заменить на условие  $0 < M_0 \Delta_0 < 1/e$ . Это ограничение (справедливость которого была высказана в (<sup>2</sup>), стр. 140) является точным, так как при  $\inf M(x) \cdot \inf \Delta(x) > 1/e$  неколеблющихся решений нет ((<sup>2</sup>), стр. 116). Зафиксировав  $M_0$  и  $\Delta_0$ , легко проверить, что  $d(\alpha_1^{n-1})/dn < 0$ ,  $d(\alpha_2^{n-1})/dn > 0$ , т. е. оценки (17) и (18) с ростом  $n$  уточняются. В пределе  $\alpha_1^{n-1}$  и  $\alpha_2^{n-1}$  переходят в положительные корни уравнения  $\exp(M_0 \Delta_0 \beta) = \beta$ .

Поступило  
3 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Д. Мышкис, ДАН, 71, 13 (1950). <sup>2</sup> А. Д. Мышкис, Линейные дифференциальные уравнения с запаздывающим аргументом, М.—Л., 1951. <sup>3</sup> А. Д. Мышкис, А. Р. Гринфельд, Уч. зап. Белорусск. гос. унив., 32, 25 (1957).

В. А. РОХЛИН

# ОБ ЭНТРОПИИ МЕТРИЧЕСКОГО АВТОМОРФИЗМА

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 28 XI 1958)

В проблеме изоморфизма, стоящей в метрической теории динамических систем более четверти века, произошло существенное продвижение. А. Н. Колмогоров (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) установил существование неизоморфных метрических автоморфизмов со счетнократным лебеговским спектром. Этот результат получен с помощью нового метрического инварианта — энтропии автоморфизма. Настоящая работа посвящена изучению этого нового инварианта.

В терминологии и обозначениях я следую своей обзорной статье (<sup>3</sup>).  $M$  — пространство Лебега с непрерывной мерой  $\mu$ ;  $\Omega$  — пространство его измеримых подмножеств;  $\mathfrak{A}$  — множество его автоморфизмов;  $\mathfrak{M}$  — множество апериодических автоморфизмов. В  $\Omega$  имеется метрика  $\rho(A, B) = \mu(A \oplus B - AB)$ , в  $\mathfrak{A}$  — две топологии, превращающие  $\mathfrak{A}$  в пространства  $\mathfrak{A}_s$  и  $\mathfrak{A}_d$ .  $U_T$  — унитарный оператор, определяемый в  $L_2(M)$  автоморфизмом  $T \in \mathfrak{A}$ . Если  $\xi$  — измеримое разбиение пространства  $M$ , то  $M/\xi$  — соответствующее фактор-пространство.  $\varepsilon$  — разбиение пространства  $M$  на отдельные точки;  $\xi\eta$  — произведение разбиений  $\xi, \eta$  (т. е. разбиение, состоящее из пересечений элементов разбиений  $\xi, \eta$ );  $\prod \xi_\alpha$  — произведение системы разбиений  $\xi_\alpha$ . Запись  $\xi \leq \eta$  означает, что  $\eta$  есть подразбиение разбиения  $\xi$ .

1. Средняя энтропия. Энтропия  $H(\xi)$  разбиения  $\xi$  пространства Лебега на конечное или счетное множество частей с мерами  $m_i$  определяется известной формулой  $H(\xi) = -\sum m_i \lg m_i$ . Множество разбиений  $\xi$  пространства  $M$  с  $H(\xi) < \infty$  обозначается через  $Z$ . Если  $\xi \in Z$  и  $\zeta$  — произвольное измеримое разбиение пространства  $M$ , то  $\xi$  индуцирует в элементах  $C$  разбиения  $\zeta$  определенные разбиения  $\xi_C$ , и средняя (условная) энтропия  $H(\xi | \zeta)$  определяется как среднее значение (интеграл по  $M/\zeta$ ) функции  $H(\xi_C)$  (ср. (<sup>1</sup>)). Если  $\xi \in Z, \zeta \in Z$ , то  $H(\xi | \zeta) = H(\xi \zeta) - H(\zeta)$ . Используемые в дальнейшем свойства средней энтропии относятся именно к этому случаю и имеются, например, в (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>). Исключения составляют очевидная общая формула  $H(\xi | \zeta) = H(\xi \zeta | \zeta)$  и теорема: если  $\xi \in Z, \zeta_n \in Z, \zeta_n \leq \zeta_{n+1}$  ( $n = 1, 2, \dots$ ),  $\prod_{n=1}^{\infty} \zeta_n = \varepsilon$ , то  $\lim_{n \rightarrow \infty} H(\xi | \zeta_n) = H(\xi | \zeta)$ .

2. Пространство разбиений. Положим для  $\xi \in Z, \eta \in Z$

$$\rho(\xi, \eta) = H(\xi | \eta) + H(\eta | \xi). \quad (1)$$

Нетрудно проверить, что (1) есть метрика в  $Z$ . В этой метрике  $Z$  есть полное сепарабельное метрическое пространство. Конечные разбиения образуют в  $Z$  всюду плотное множество. Более того: если  $\xi_1, \xi_2, \dots$  — последовательность разбиений из  $Z$  такая, что  $\xi_n \leq \xi_{n+1}$ ,  $\prod_{n=1}^{\infty} \xi_n = \varepsilon$ , то множество разбиений  $\xi$  таких, что  $\xi \leq \xi_n$  хотя бы при одном  $n$ , всюду плотно в  $Z$ .



3. Функция  $h(T, \xi)$ . Положим для  $T \in \mathfrak{A}$ ,  $\xi \in Z$ :

$$\xi_T^+ = \prod_{k=0}^{\infty} T^k \xi, \quad \xi_T^- = \prod_{k=0}^{\infty} T^{-k} \xi, \quad \xi_T = \prod_{k=-\infty}^{\infty} T^k \xi,$$

$$\xi_T^n = \prod_{k=0}^{n-1} T^k \xi, \quad h(T, \xi) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} H(\xi_T^n).$$

предел всегда существует (см., например, (5)). Если  $\xi \leq \eta$  ( $\xi \in Z$ ,  $\eta \in Z$ ), то, очевидно,  $h(T, \xi) \leq h(T, \eta)$ . Это предложение может быть существенно усилено: если  $\xi \leq \eta_T$ , то  $h(T, \xi) \leq h(T, \eta)$  (см. (2, 6)).

Для всякого  $T \in \mathfrak{A}$  и всякого  $\xi \in Z$

$$h(T, \xi) = \lim_{n \rightarrow \infty} H(\xi | T \xi_T^n) = H(\xi | T \xi_T^+). \quad (2)$$

Действительно,  $H(\xi_T^n) = \sum_{k=0}^{n-1} H(\xi | T \xi_T^{k-1})$ , так что достаточно применить

метод средних арифметических и теорему п. 1.

Так как  $H(\xi | T \xi_T^+) = H(\xi_T^+ | T \xi_T^+)$  (см. п. 1) и так как, очевидно,  $h(T, \xi) = h(T^{-1}, \xi)$ , то формулу (2) можно представить в виде

$$h(T, \xi) = H(\xi_T^+ | T \xi_T^+) = H(T \xi_T^- | \xi_T^-). \quad (3)$$

В частности, соотношение  $h(T, \xi) = 0$  эквивалентно каждому из соотношений:

$$T \xi_T^+ = \xi_T^+, \quad T \xi_T^- = \xi_T^-, \quad \xi_T^+ = \xi_T^- (= \xi_T), \text{ mod } 0$$

ср. (6)).

Функция  $h(T, \xi)$  непрерывна по  $\xi$  (на  $Z$ ); для любых  $\xi \in Z$ ,  $\eta \in Z$

$$|h(T, \xi) - h(T, \eta)| \leq \rho(\xi, \eta). \quad (4)$$

Действительно, так как

$$H(\xi_T^n | \eta_T^n) \leq \sum_{k=0}^{n-1} H(T^k \xi | \eta_T^n) \leq \sum_{k=0}^{n-1} H(T^k \xi | T^k \eta) = nH(\xi | \eta),$$

то  $\rho(\xi_T^n, \eta_T^n) \leq n\rho(\xi, \eta)$  и

$$|H(\xi_T^n) - H(\eta_T^n)| \leq \rho(\xi_T^n, \eta_T^n) \leq n\rho(\xi, \eta).$$

4. Энтропия автоморфизма. Положим для  $T \in \mathfrak{A}$ :

$$h(T) = \sup h(T, \xi) \quad (\xi \in Z);$$

$h(T)$  есть энтропия автоморфизма  $T$ . Это определение эквивалентно определению Колмогорова — Синая (2, 6), в котором верхняя грань берется по конечным разбиениям  $\xi$ .

Если  $\xi_1, \xi_2, \dots$  — такая последовательность разбиений из  $Z$ , что  $\xi_n \leq \xi_{n+1}$  и  $\prod_{n=1}^{\infty} \xi_n = \varepsilon$ , то

$$\lim_{n \rightarrow \infty} h(T, \xi_n) = h(T). \quad (5)$$

Доказательство. Пусть  $\xi \in Z$  и  $\delta > 0$ . Достаточно доказать существование такого  $n$ , что  $h(T, \xi_n) > h(T, \xi) - \delta$ . Согласно п. 2, существуют такие  $n$  и  $\eta \in Z$ , что  $\xi_n \geq \eta$ ,  $\rho(\xi, \eta) < \delta$ . Это дает:  $h(T, \xi_n) \geq h(T, \eta)$ ,  $h(T, \xi) - h(T, \eta) < \delta$ ,  $h(T, \xi_n) > h(T, \xi) - \delta$ .

Вот некоторые свойства энтропии:

- α)  $h(T^n) = |n| \cdot h(T)$  (ср. (6));  
 β)  $h(S \times T) = h(S) + h(T)$  ( $S \times T$  есть прямое произведение автоморфизмов  $S, T$ );  
 γ)  $h(T) = 0$  в том и только в том случае, если всякое измеримое разбиение  $\xi$ , инвариантное относительно  $T$  (т. е. такое, что  $T\xi \leq \xi$ ), инвариантно и относительно  $T^{-1}$  (ср. п. 3);  
 δ) если автоморфизм  $T$  есть гомоморфный образ автоморфизма  $S$ , то  $h(T) \leq h(S)$  (ср. п. 3);  
 ε) если разбиение  $\xi$  разлагает автоморфизм  $T$  на компоненты  $T_i$  (эргодические или неэргодические, см. (3), стр. 80), то  $h(T)$  есть среднее значение (интеграл по  $M/\xi$ ) функции  $h(T_i)$ .

5. Энтропия как функция на  $\mathcal{A}_s$ . Так как  $H(\xi_T^n)$  есть непрерывная функция от  $T$  на  $\mathcal{A}_s$ , то  $h(T, \xi)$  есть функция первого класса, а  $h(T)$  есть предел возрастающей последовательности функций первого класса на  $\mathcal{A}_s$  (см. формулу (5)). Следовательно, множество  $\{h(T) = 0\}$  (как и всякое множество  $\{h(T) \leq \alpha\}$ ) есть  $G_\delta$ . Так как это множество содержит все периодические автоморфизмы, то оно всюду плотно в  $\mathcal{A}_s$ . Таким образом:

*Множество автоморфизмов с нулевой энтропией есть всюду плотное  $G_\delta$  в  $\mathcal{A}_s$ .*

Эти теоремы справедливы и для пространств  $\mathcal{A}_d$  и  $\mathcal{M} \subset \mathcal{A}_d$ . Для  $\mathcal{M}$  доказательство должно быть несколько изменено: периодические автоморфизмы должны быть заменены аperiodическими. Так как аperiodические автоморфизмы с нулевой энтропией существуют, то их множество всюду плотно в  $\mathcal{M}$  (см. (3), стр. 74).

$h(T)$  не есть функция первого класса на  $\mathcal{A}_s$ , так что формула (5), определяющая энтропию автоморфизма посредством двух предельных переходов, принципиально не может быть упрощена.

Действительно, множество  $\{h(T) \geq 1\}$  содержит аperiodические автоморфизмы (см. (1, 2)) и потому всюду плотно в  $\mathcal{A}_s$  (см. (3), стр. 105). Если бы функция  $h(T)$  принадлежала к первому классу, то это множество (как и всякое множество  $\{h(T) \geq \alpha\}$ ) тоже было бы  $G_\delta$  и пересекалось бы с множеством  $\{h(T) = 0\}$ .

6. Энтропия и спектр. Если  $h(T) > 0$ , то  $L_2(M)$  содержит инвариантное подпространство, на котором  $U_T$  имеет счетнократный лебеговский спектр. В частности: если  $T$  имеет чисто точечный спектр, то  $h(T) = 0$ ; если  $T$  имеет конечнократный спектр, то  $h(T) = 0$ ; если максимальный спектральный тип автоморфизма  $T$  сингулярен (относительно лебеговского типа), то  $h(T) = 0$ .

Доказательство. Если  $h(T) > 0$ , то существует такое  $\xi \in \mathcal{Z}$ , что  $h(T, \xi) > 0$ . Согласно п. 3,  $\xi_T^+$  и  $T\xi_T^+$  существенно различны. Пусть  $L$  — подпространство пространства  $L_2(M)$ , состоящее из функций, постоянных на элементах разбиения  $\xi_T^+$ , и  $L'$  — ортогональное дополнение к  $U_T L$  в  $L$ . Подпространства  $U_T^n L$  ( $-\infty < n < \infty$ ) строго убывают и потому бесконечномерны.  $L$  и  $U_T L$  — подкольца унитарного кольца  $L_2(M)$ , и потому  $L'$  также бесконечномерно. Пусть  $\varphi_1, \varphi_2, \dots$  — нормированная ортогональная последовательность в  $L'$  и  $L_k$  — инвариантное подпространство, порожденное функцией  $\varphi_k$ . Ясно, что функции  $U_T^n \varphi_k$  попарно ортогональны. Следовательно, подпространства  $L_k$  попарно ортогональны и  $U_T$  имеет в  $L_k$  простой лебеговский спектр.

7. Образующие. Конечное или счетное измеримое разбиение  $\xi$  называется образующей относительно  $T$ , если  $\prod_{k=-\infty}^{\infty} T^k \xi = \varepsilon \pmod{0}$ . Существуют автоморфизмы без образующих, например периодические автоморфизмы. Существуют ли эргодические автоморфизмы без образующих — неизвестно.



Если образующая  $\xi$  принадлежит к  $Z$ , то  $h(T) = h(T, \xi)$  (см. п. 3). Известно, существуют ли эргодические автоморфизмы с конечной энтропией без образующих из  $Z$ . Неравенство  $h(T, \xi) \leq H(\xi)$  (являющееся частным случаем неравенства (4)) показывает, что если  $h(T) > \lg m$ , то  $T$  не имеет  $m$ -членных образующих.

Если  $T$  есть эргодический автоморфизм с чисто точечным спектром, представленный в канонической форме как групповой сдвиг (см. (3), стр. 94), то, как легко показать, всякое измеримое разбиение, инвариантное относительно  $T$ , есть (mod 0) разбиение группы  $M$  на смежные классы в некоторой подгруппе. Из этого нетрудно вывести, что множество тех  $\Omega \in \Omega$ , для которых двучленное разбиение  $M = A + (M - A)$  является образующей относительно эргодического автоморфизма с чисто точечным спектром, есть всюду плотное  $G_\delta$  в  $\Omega$ . Если, например,  $T$  есть поворот окружности длины 1 на иррациональную дугу, то разбиение  $M = A + (M - A)$  не является образующим относительно  $T$  лишь в случае, когда  $A$  инвариантно (mod 0) относительно поворота на одну из дуг  $\theta$ ,  $n = 2, 3, \dots$

Каково бы ни было множество  $A \in \Omega$  такое, что  $0 < \mu A < 1$ , множество  $\mathfrak{D}(A)$  автоморфизмов, для которых разбиение  $M = A + (M - A)$  является образующей, есть всюду плотное  $G_\delta$  в  $\mathfrak{U}_s$ .

Доказательство. Из сказанного о повороте окружности длины 1 на иррациональную дугу следует, что уже множество тех  $T \in \mathfrak{D}(A)$ , которые изоморфны такому повороту, всюду плотно в  $\mathfrak{U}_s$ . Пусть  $B_1, B_2, \dots$  — всюду плотная последовательность в  $\Omega$  и  $\mathfrak{D}(p, q, r)$  — множество тех  $T \in \mathfrak{U}$ , для которых алгебра множеств, порожденная множествами  $T^k A$ ,  $-r < k < r$ , отстоит в  $\Omega$  от  $B_p$  менее, чем на  $\frac{1}{q}$  ( $q = 1, 2, \dots$ ). Формула

$$\mathfrak{D}(A) = \bigcap_p \bigcap_q \bigcup_r \mathfrak{D}(p, q, r)$$

показывает, что  $\mathfrak{D}(A)$  есть  $G_\delta$  в  $\mathfrak{U}_s$ .

8. Потоки. Пусть  $\mathfrak{W}$  — пространство непрерывных потоков (т. е. автоморфизмов аддитивной группы действительных чисел в группу  $\mathfrak{U}_s$ ), в котором окрестность потока  $\{S_t^0\}$  есть множество потоков  $\{S_t\}$ , удовлетворяющих конечному числу неравенств вида  $\rho(S_t^0 A, S_t A) < \delta$ ,  $0 < t \leq 1$ , где  $A \in \Omega$  и  $\delta > 0$ . Можно показать, что  $\mathfrak{W}$  есть пространство со счетной базой, обладающее метрикой, в которой оно полно, и что периодические потоки образуют в  $\mathfrak{W}$  всюду плотное множество. Так как естественное отображение  $\{S_t\} \rightarrow S_1$  пространства  $\mathfrak{W}$  в  $\mathfrak{U}_s$  непрерывно, то отсюда и из результатов п. 5 следует, что множество потоков  $\{S_t\}$ , для которых  $\rho(S_1) = 0$ , есть всюду плотное  $G_\delta$  в  $\mathfrak{W}$ . Такая же теорема справедлива для пространства измеримых потоков, рассмотренного в (7).

Коломенский педагогический институт

Поступило  
28 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Колмогоров, ДАН, 119, № 5, 861 (1958). <sup>2</sup> А. Н. Колмогоров, ДАН, 124, № 4 (1959). <sup>3</sup> В. А. Рохлин, Усп. матем. наук, 4, № 2(30), 57 (1949). <sup>4</sup> А. Я. Хинчин, Усп. матем. наук, 8, № 3 (55), 3 (1953). <sup>5</sup> А. Я. Хинчин, Усп. матем. наук, 11, № 1 (67), 17 (1956). <sup>6</sup> Я. Г. Синай, ДАН, 124, № 4 (1959). <sup>7</sup> А. А. Гуревич, В. А. Рохлин, Изв. АН СССР, сер. матем., 14, № 6, 537 (1950).

Б. В. СТЕПАНОВ

# О СРЕДНЕМ ЗНАЧЕНИИ $k$ -й СТЕПЕНИ ЧИСЛА КЛАССОВ ДЛЯ МНИМОГО КВАДРАТИЧНОГО ПОЛЯ

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 31 X 1958)

Формула для среднего значения числа классов чисто коренных форм отрицательного определителя была указана Гауссом и доказана И. М. Виноградовым ((<sup>1</sup>), стр. 29—53 и 58—66; (<sup>2</sup>)). Для случая любого целого  $k > 0$  в работе Димманна (<sup>3</sup>) была дана асимптотическая формула, однако ее нельзя считать доказанной им, так как остаточный член оценен неправильно.

В настоящей заметке будет установлено асимптотическое соотношение. Теорема.

$$\sum_{m=1}^N h^k(-m) = \frac{2^{k+1}}{\pi^k (k+2)} N^{\frac{k+2}{2}} \sum_{\substack{n=1 \\ (n, 2m)=1}}^{\infty} (-1)^{\frac{n-1}{2}} \frac{\varphi(n) \tau_k(n^2)}{n^3} + \\ + O\{N \exp[-C \ln N]^{1/2-\varepsilon}\},$$

где  $h(-m) = \frac{2}{\pi} \chi_m \sqrt{m} L(1, \chi_m)$  — число чисто коренных форм гауссова определителя  $-m$  ( $m > 0$ );  $\varepsilon > 0$  сколь угодно мало;  $C > 0$  — константа.

Укажем основные моменты доказательства. Оценим сначала сумму  $\sum_{m=1}^N L^k(1, \chi_m)$ . Заметим, что  $L^k(1, \chi_m) = \sum_{\substack{n=1 \\ (n, 2m)=1}}^{\infty} \left(\frac{-m}{n}\right) \frac{\tau_k(n)}{n}$ , где  $\tau_k(n)$  —

количество всех представлений числа  $n$  в виде произведения  $k$  множителей.

Выделим главный член, для чего рассмотрим

$$S_N = \sum_{m=1}^N \sum_{\substack{n=1 \\ (n, 2m)=1}}^{N^\alpha} \left(\frac{-m}{n}\right) \frac{\tau_k(n)}{n}.$$

Используя оценку И. М. Виноградова ((<sup>1</sup>), стр. 58) для  $\sum_{m=1}^N \left(\frac{m}{n}\right)$ , по-

лучим  $S_N = N \sum_{\substack{n=1 \\ (n, 2m)=1}}^{\infty} (-1)^{\frac{n-1}{2}} \frac{\varphi(n) \tau_k(n^2)}{n^3} + O(N^{\alpha/2+\varepsilon})$ , где  $\alpha$  любое  $> 0$ .

Оценим теперь остаточный член  $R_N = \sum_{m=1}^N \sum_{n > N^\alpha} \left(\frac{-m}{n}\right) \frac{\tau_k(n)}{n}$ , причем для оценки некоторых сумм  $\sum_{n > N^\alpha} \left(\frac{-m}{n}\right) \frac{\tau_k(n)}{n}$  используем теорему 3 работы

Реньи (<sup>3</sup>), полученную по методу Ю. В. Линника. Из условия этой те-



лемы следует ее применимость к  $L$ -рядам, соответствующим характерам, примитивным по простому числу,  $p > \exp(\ln N)^{\theta}$ , где  $\theta \geq 1/4$ . Подсчитаем число оставшихся рядов. Количество рядов, соответствующих характерам с основным модулем, делящимся на простое число  $p \leq \exp(\ln N)^{\theta}$ , оценивается по теореме 2 работы А. И. Виноградова <sup>(4)</sup> как величина порядка  $O\{N(\ln N)^{\theta-1} \exp[(\theta-1)(\ln N)^{1-\theta} \ln \ln N]\}$ ; количество же рядов, соответствующих характерам с основным модулем, не делящимся на простое  $p \leq \exp(\ln N)^{\theta}$  и не примитивным по  $p > \exp(\ln N)^{\theta}$ , является величиной порядка  $O(\sqrt{N})$ . Применяя для этих рядов тривиальную оценку  $O(\ln N)$ , получим, что их сумма  $R'_N = O\{N(\ln N)^{\theta} \exp[(\theta-1)(\ln N)^{1-\theta}]\}$ .

Пусть теперь  $L(s, \chi_m)$  основного модуля  $pq$  (где  $p > \exp(\ln N)^{\theta}$ ) не является исключительным (см. теорему 3 работы <sup>(3)</sup>). Тогда  $L(s, \chi_m)$  не имеет нулей в полосе  $\sigma > 1 - \frac{d_1}{2(\ln N)^{1-\theta}}$ ,  $|t| < \ln^3 pq$ . Следовательно, для главной ветви  $\ln L(s, \chi_m)$  выполнены условия теоремы Адамара о трех окружностях, радиусы которых

$$r_1 = \frac{d_1}{2(\ln N)^{a(1-\theta)}}, \quad r_2 = \frac{d_1}{2(\ln N)^{b(1-\theta)}}, \quad r_3 = \frac{d_1}{2(\ln N)^{1-\theta}},$$

с общим центром  $s = \sigma + it$ , где  $d_1$  — абсолютная постоянная,  $1 < b < a$ ,  $\sigma = 2r_1$ ,  $|t| < \ln^3 pq - r_3$ . Применяя ее, получим, что  $|L(s, \chi_m)|$  в интервале  $\sigma = 1 - \tau$  ( $\tau = r_2 - 3r_3$ ),  $|t| < \ln^3 pq$  есть величина порядка  $O\{\exp(\ln N)^{\frac{a-b}{a-1} + \varepsilon}\}$ .

Оценим  $\sum_{n > N^{\alpha}} \left(\frac{-m}{n}\right) \frac{\tau_k(n)}{n}$ . Имеет место равенство

$$\sum_{n > N^{\alpha}} \left(\frac{-m}{n}\right) \frac{\tau_k(n)}{n} = \sum_{n > N^{\alpha}} \left(\frac{-m}{n}\right) \frac{\tau_k(n)}{n} e^{-\lambda n} - \int_{(-\tau)} \Gamma(s) \lambda^{-s} \sum_{n > N^{\alpha}} \left(\frac{-m}{n}\right) \frac{\tau_k(n)}{n^{1+s}} ds,$$

где  $\lambda \rightarrow +0$ .

Для  $\sum_{n > N^{\alpha}} \left(\frac{-m}{n}\right) \frac{\tau_k(n)}{n} e^{-\lambda n}$  имеем оценку  $O(\lambda^{-\sigma_0} N^{-\alpha(\sigma_0 - \varepsilon)})$ ,  $\sigma_0 > 0$ .

Чтобы оценить  $\int_{(-\tau)}$  разобьем его на части:

$$a) \int_{-\tau}^{-\tau + i \ln^3 pq} \leq \int_0^{\ln^3 pq} \lambda^{\tau} |L^k(1 - \tau + it)| \cdot |\Gamma(-\tau + it)| dt =$$

$$= \lambda^{\tau} \max_{0 \leq t \leq \ln^3 pq} |L^k(1 - \tau + it)| \int_{\tau}^{\ln^3 pq + \tau} \frac{d\tau}{\tau} =$$

$$= O\left\{\lambda^{\tau} \exp\left[(\ln N)^{\frac{a-b}{a-1} + \varepsilon}\right] \cdot \ln \frac{\ln^3 pq + \tau}{\tau}\right\};$$

$$б) \int_{-\tau + i \ln^3 pq}^{-\tau + i\infty} = O\left\{\lambda^{\tau} (pq)^k \int_{\ln^3 pq}^{\infty} t^{k\tau + \tau - 1/2} e^{-1/2\pi t} dt\right\} = O\{\lambda^{\tau} (pq)^{k(1+\varepsilon) - \ln^3 pq}\}.$$

Таким образом,  $\sum_{n > N^\alpha} \left( \frac{-m}{n} \right) \frac{\tau_k(n)}{n} = O\{\lambda^{-\sigma_0} N^{-\alpha(\sigma_0 - \varepsilon)}\} + O\left\{\lambda^\tau \exp(\ln N)^{\frac{a-b}{a-1} + \varepsilon}\right\}$

а сумма  $R_N''$  таких рядов может быть оценена как  $O\{\lambda^{-\sigma_0} N^{1-\alpha(\sigma_0 - \varepsilon)}\} + O\left\{\lambda^\tau N \exp(\ln N)^{\frac{a-b}{a-1} + \varepsilon}\right\}$ .

Возможное же число исключительных характеров равно

$$O\{N \exp[-1/4(\ln N)^\theta]\},$$

а их сумма  $R_N'''$  есть  $O\{N \ln N \exp[-1/4(\ln N)^\theta]\}$ .

Итак,

$$\begin{aligned} R_N = R_N' + R_N'' + R_N''' = & O\{N(\ln N)^\theta \exp[(\theta - 1)(\ln N)^{1-\theta}]\} + \\ & + O\{N \ln N \exp[-1/4(\ln N)^\theta]\} + O\left\{\lambda^\tau N \exp[(\ln N)^{\frac{a-b}{a-1} + \varepsilon}]\right\} + \\ & + O\{\lambda^{-\sigma_0} N^{1-\alpha(\sigma_0 - \varepsilon)}\}. \end{aligned}$$

Полагая  $\lambda = \exp[-(\ln N)^\rho]$  и выбирая  $\theta = 1/2$ ,  $\rho$  близкими к 1, а  $\frac{a-b}{a-1}$  близким к нулю, получим, что  $R_N = O\{N \exp[-C(\ln N)^{1/2-\varepsilon}]\}$ , где  $C$  — постоянная,  $C > 0$ .

Таким образом,  $\sum_{m=1}^N L^k(1, \chi_m) = N \sum_{\substack{n=1 \\ (n, 2m)=1}}^{\infty} (-1)^{\frac{n-1}{2}} \frac{\varphi(n) \tau_k(n^2)}{n^3} + O\{N \exp[-C(\ln N)^{1/2-\varepsilon}]\}$ , откуда легко следует теорема.

Поступило  
30 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. М. Виноградов, Избр. тр., Изд. АН СССР, 1952, стр. 29. <sup>2</sup> И. М. Виноградов, Изв. АН СССР, сер. матем., 13, 97 (1949). <sup>3</sup> А. Реньи, Изв. АН СССР, сер. матем., 12, 66 (1948). <sup>4</sup> А. И. Виноградов, ДАН, 109, 683 (1956). <sup>5</sup> Диммани, Журн. Физ.-матем. общ., 1, 313 (1927).

А. А. ТАЛАЛЯН

# СУММИРОВАНИЕ РЯДОВ ПО БАЗИСАМ ПРОСТРАНСТВА $L_p[a, b]$ , $p > 1$ , МЕТОДАМИ ЧЕЗАРО

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 31 X 1958)

Пусть дана бесконечная матрица

$$\left\| \begin{array}{ccccccc} a_{11} & a_{12} & . & . & . & a_{1k} & . & . & . \\ a_{21} & a_{22} & . & . & . & a_{2k} & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ a_{i1} & a_{i2} & . & . & . & a_{ik} & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . \end{array} \right\| \quad (1)$$

Предположим, что элементы этой матрицы удовлетворяют следующим трем условиям:

1. Ряд  $\sum_{k=1}^{\infty} a_{ik}$  абсолютно сходится для всех достаточно больших значений  $i$ , причем  $\lim_{i \rightarrow \infty} \sum_{k=1}^{\infty} a_{ik} = 1$ .
2. Для всех достаточно больших значений  $i$  выполняется неравенство  $\sum_{k=1}^{\infty} |a_{ik}| < M$ , где  $M$  не зависит от  $i$ .
3.  $\lim_{i \rightarrow \infty} \max_{1 \leq k < +\infty} |a_{ik}| = 0$ .

Говорят, что бесконечный ряд  $\sum_{n=1}^{\infty} u_n$  суммируется методом  $T'$ , соответствующим матрице (1), если ряд  $\sum_{k=1}^{\infty} a_{ik} \sum_{n=1}^k u_n$  сходится для всех достаточно больших значений  $i$  и имеет сумму, которая стремится к определенному конечному пределу, когда  $i \rightarrow \infty$ . Известно, что любой метод Чезаро положительного порядка есть метод  $T'$  <sup>(1)</sup>.

**Теорема 1.** Пусть  $\{\varphi_n(x)\}$  — нормированный базис пространства  $L_p(a, b)$ ,  $p > 1$ , и  $f(x)$  — произвольная почти всюду конечная измеримая функция, определенная на  $[a, b]$ .

Тогда, если задана счетная последовательность  $T'_1, T'_2, \dots, T'_n, \dots$  методов  $T'$ , то в системе  $\{\varphi_n(x)\}$  можно изменить порядок функций таким образом, чтобы для полученной новой системы  $\{\varphi_{v_n}(x)\}$  существовал ряд  $\sum_{n=1}^{\infty} c_n \varphi_{v_n}(x)$ , который суммируется к  $f(x)$  любым методом  $T'_n$ ,  $n = 1, 2, \dots$ , причем  $\lim_{n \rightarrow \infty} c_n = 0$ .



Теорема 2. Пусть  $\{\varphi_n(x)\}$  — нормированный базис пространства  $L_p(a, b)$ ,  $p > 1$ , и  $f(x)$  — произвольная почти всюду конечная измеримая функция, определенная на  $[a, b]$ .

Тогда в системе  $\{\varphi_n(x)\}$  можно изменить порядок функций таким образом, чтобы для полученной новой системы  $\{\varphi_{v_n}(x)\}$  существовал ряд  $\sum_{n=1}^{\infty} c_n \varphi_{v_n}(x)$ , который суммируется к  $f(x)$  любым методом Чезаро  $n$ -го житейного порядка, причем  $\lim_{n \rightarrow \infty} c_n = 0$ .

Теорема 2 является следствием теоремы 1.

Аналогичные теоремы для ортонормированных систем были доказаны Д. Е. Меньшовым в работе (2) при предположении, что коэффициенты ортогонального ряда удовлетворяют условию  $\sum_{n=1}^{\infty} c_n^2 < +\infty$ . В теоремах

Меньшова переставленная система  $\{\varphi_{v_n}(x)\}$  зависит только от первоначальной системы  $\{\varphi_n(x)\}$ , а в теоремах 1 и 2 переставленная система зависит также от заданной функции  $f(x)$ .

Теоремы 1 и 2 доказываются методом Д. Е. Меньшова\*, примененными в работе (2), но при этом используется следующая теорема.

Теорема 3. Если  $\{\varphi_n(x)\}$  — система функций, определенных на  $[a, b]$  и образующих нормированный базис в пространстве  $L_p[a, b]$ ,  $p > 1$ , то для любой измеримой функции  $f(x)$ , определенной на  $[a, b]$ , существует ряд  $\sum_{n=1}^{\infty} a_n \varphi_n(x)$ , который сходится по мере на  $[a, b]$  к  $f(x)$ , причем  $\lim_{n \rightarrow \infty} a_n = 0$  (см. (4)).

Пусть  $\{\varphi_n(x)\}$  — нормированный базис пространства  $L_p[a, b]$  и  $f(x)$  — почти всюду конечная измеримая функция, определенная на  $[a, b]$ . Согласно теореме 3 существует ряд  $\sum_{n=1}^{\infty} a_n \varphi_n(x)$ , который сходится к  $f(x)$  по мере, причем

$$\lim_{n \rightarrow \infty} a_n = 0. \quad (2)$$

В силу (2) и в силу нормированности  $\{\varphi_n(x)\}$  можно взять последовательность  $\{m_k\}$  таким образом, чтобы почти всюду на  $[a, b]$  сходилась ряд

$$\sum_{k=1}^{\infty} a_{m_k} \varphi_{m_k}(x). \quad (3)$$

В самом деле, для этого достаточно взять  $\{m_k\}$  таким образом, чтобы сходилась ряд  $\sum_{k=1}^{\infty} |a_{m_k}|$ , ибо тогда будем иметь

$$\sum_{k=1}^{\infty} |a_{m_k}| \int_a^b |\varphi_{m_k}(x)| dx \leq (b-a)^{1/q} \sum_{k=1}^{\infty} |a_{m_k}| < +\infty,$$

и, следовательно, ряд  $\sum_{k=1}^{\infty} |a_{m_k} \varphi_{m_k}(x)|$  сходится почти всюду на  $[a, b]$ .

\* В работе (3) Д. Е. Меньшов дал упрощенные доказательства теорем работы (2), но метод этих доказательств неприменим для доказательства теорем 1 и 2.

Обозначим через  $\{\varphi_{p_k}(x)\}$  систему, которая остается после выкидывания из системы  $\{\varphi_n(x)\}$  последовательности  $\{\varphi_{m_k}(x)\}$ .

Если ряд (3) сходится почти всюду на  $[a, b]$  к некоторой функции  $f(x)$ , то ряд

$$\sum_{k=1}^{\infty} a_{p_k} \varphi_{p_k}(x) \quad (4)$$

будет сходиться по мере на  $[a, b]$  к функции  $f(x) - \phi(x)$ , и, следовательно, некоторая подпоследовательность частных сумм ряда (4) будет сходиться к  $f(x) - \phi(x)$  почти всюду:

$$\tau_{n_s}(x) = \sum_{k=1}^{n_s} a_{p_k} \varphi_{p_k}(x) \rightarrow f(x) - \phi(x) \text{ почти всюду.} \quad (5)$$

Применение идеи Д. Е. Меньшова заключается в следующем. Переставляются члены ряда  $\sum_{n=1}^{\infty} a_n \varphi_n(x)$  и получается новый ряд  $\sum_{k=1}^{\infty} a_{v_k} \varphi_{v_k}(x)$ .

В этом ряде члены сходящегося ряда (3) расставляются достаточно густо по порядку возрастания номера  $m_k$ , а члены ряда (4) расставляются между ними по порядку возрастания номера  $p_k$ .

Описанная перестановка совершается в зависимости от последовательности методов суммирования  $T'_n$ ,  $n = 1, 2, \dots$ , и в зависимости от ряда (4), при этом используется свойство (5).

При построении переставленного ряда  $\sum_{k=1}^{\infty} a_{v_k} \varphi_{v_k}(x)$  с незначительными изменениями проходят все рассуждения Д. Е. Меньшова (2).

Институт математики и механики  
Академии наук АрмССР

Поступило  
21 X 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> D. M e n s c h o f f, Bull. Soc. Math. France, 64, 160 (1936). <sup>2</sup> Д. Е. Меньшов, Матем. сборн., 8 (50), № 1, 121 (1940). <sup>3</sup> Д. Е. Меньшов, Уч. зап. МГУ, в. 135, Математика, 2 (1948). <sup>4</sup> А. А. Талалаян, Изв. АН АрмССР, сер. физ.-матем. наук, 10, № 1 (1957).

С. В. ЯБЛОНСКИЙ

# О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ СЧЕТНЫХ ЗАМКНУТЫХ КЛАССОВ ИЗ $P_{\aleph_0}$

(Представлено академиком М. В. Келдышем 21 X 1958)

В настоящей заметке изучаются свойства счетных замкнутых классов в  $P_{\aleph_0}$ . Здесь класс  $P_{\aleph_0}$  определяется как совокупность всех функций  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , аргументы которых определены на множестве  $E^{\aleph_0} = \{0, 1, 2, \dots\}$  и таких, что  $f(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) \in E^{\aleph_0}$ , когда  $\alpha_i \in E^{\aleph_0}$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ).

Пусть  $\mathcal{P}$  — класс функций из  $P_{\aleph_0}$ , замкнутый относительно операции суперпозиции <sup>(1)</sup>.

Определение. Система функций из класса  $\mathcal{P}$  называется полной в  $\mathcal{P}$ , если суперпозиции функций этой системы порождают весь класс  $\mathcal{P}$ .

Таблица 1

$x$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	...
$f_0(x)$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	...
$f_1(x)$	1	0	3	2	5	4	7	6	9	...
$f_2(x)$	3	2	0	1	7	6	4	5	11	...
$f_3(x)$	7	6	4	5	0	1	2	3	15	...
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

Определение. Система функций из класса  $\mathcal{P}$  образует базис класса  $\mathcal{P}$ , если она полная в  $\mathcal{P}$  и никакая ее собственная подсистема не является полной в  $\mathcal{P}$ .

Напомним ряд результатов, имеющих место в  $k$ -значных логиках ( $P_k$ ). Так (см., например, <sup>(2)</sup>), в всяком замкнутом классе, имеющем хотя бы одну полную подсистему из каждой полной подсистемы можно выделить базис. Далее, хотя и не известно, имеет ли произвольный замкнутый в  $P_k$  класс  $\mathcal{P}$  базис, его всегда можно расширить до замкнутого класса с конечным базисом, например до  $P_k$ . Наличие конечного базиса здесь особенно ценно тем, что мы имеем возмож-

ность (за исключением тривиальных случаев) свести изучение счетных множеств функций к конечным множествам.

Подобная проблематика возникает и для замкнутых классов в  $P_{\aleph_0}$ . Если  $\mathcal{P}$  состоит из континуума функций, то всякая ее полная подсистема содержит континуум функций. В этом случае полная подсистема «мало отличается от всего класса. Поэтому интересно обследовать случай счетных замкнутых классов в  $P_{\aleph_0}$ . Однако интересные результаты можно ожидать для случая не очень «бедных» счетных замкнутых классов, а именно существенно отличающихся от конечнозначных логик  $P_k$ . С этой целью в работе производится рассмотрение предельных логик <sup>(3)</sup>.

Определение. Замкнутый класс  $\mathcal{P}$ ,  $\mathcal{P} \subset P_{\aleph_0}$ , называется предельной логикой, если: 1)  $\mathcal{P}$  состоит из счетного числа функций и 2)  $\mathcal{P}$  содержит гомоморфные прообразы  $k$ -значных логик  $P_k$  ( $k = 2, 3, \dots$ ).

Лемма. Существует счетный замкнутый класс, состоящий из функций одного переменного, каждая из которых принимает бесконечное число значений, и не имеющий базиса.



Доказательство. Пусть  $\mathcal{F}'$  — замкнутый класс, порожденный функциями  $f_k(x)$  ( $k = 0, 1, \dots$ ), заданными табл. 1. Данные функции обладают двумя свойствами: 1)  $f_k(f_k(x)) = f_{k-1}(x)$  при  $k \geq 1$  и  $f_0(f_0(x)) = f_0(x)$ ; 2)  $f_k$  распадается на циклы длины  $2^k$ , причем каждый следующий цикл  $(\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{2^k})$  получается из предыдущего  $(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{2^k})$  путем увеличения чисел соответственно на  $2^k$ , т. е.  $f_k(x + 2^k) = f_k(x) + 2^k$ .

Обозначим через  $f_k^r(x)$  выражение  $f_k(\underbrace{f_k(\dots f_k(x) \dots)}_{r \text{ раз}})$ . Из предыдущего,

в частности, вытекает, что  $f_k^{2^s}(x) = f_{k-s}(x)$  и  $f_k^{2^k}(x) = f_0(x)$ . Пусть  $g(x) = f_{k_1}(f_{k_2}(\dots f_{k_n}(x) \dots))$  — суперпозиция функций  $f_{k_1}, \dots, f_{k_n}$ . Отметим некоторые свойства функции  $g(x)$

1°.  $g(x) = f_{k_0}^p(x)$ , где  $k_0 = \max(k_1, \dots, k_n)$  и  $p = 2^{k_0-k_1} + \dots + 2^{k_0-k_n}$ . В самом деле,

$$g(x) = f_{k_1}(\dots f_{k_n}(x) \dots) = f_{k_0}^{2^{k_0-k_1}}(\dots f_{k_0}^{2^{k_0-k_n}}(x) \dots) = f_{k_0}^{2^{k_0-k_1} + \dots + 2^{k_0-k_n}}(x) = f_{k_0}^p(x).$$

Отсюда следует, что:

2°. В суперпозициях данного типа порядок следования функций можно менять как угодно. В частности,  $g(x) = f_{k_l}(\dots f_{k_n}(x) \dots)$ , где  $k_{l_1} \leq \dots \leq k_{l_n} = k_0$ .

3°. В силу соотношения  $f_k^2 = f_{k-1}$  в предыдущей суперпозиции можно исключить повторения функций и получить  $g(x) = f_{l_1}(\dots f_{l_m}(x) \dots)$ , где  $l_1 < \dots < l_m$ . Последнее выражение будем называть канонической формой  $g(x)$ , а число  $l = l_m$  — ее рангом.

4°. Из функции  $g(x)$  путем суперпозиций можно получить все функции  $f_k(x)$  с  $k \leq l$ . В самом деле, применяя к канонической форме функции  $g(x)$  свойство 1°, получим  $g(x) = f_l^\sigma(x)$ , где  $\sigma = 2^{l-l_1} + \dots + 2^{l-l_m}$  — число нечетное.

Подберем число  $\tau$  так, чтобы  $\tau\sigma \equiv 1 \pmod{2^l}$ . Последнее возможно, так как  $\sigma$  и  $2^l$  взаимно просты. Рассмотрим выражение

$$g^\tau(x) = f_l^{\tau\sigma}(x) = f_l^{\tau\sigma 2^{l-l_1} + \dots + \tau\sigma 2^{l-l_m}}(x) = f_l(f_l^{\tau\sigma 2^{l-l_1}}(x)) = f_l(x).$$

Отсюда легко получаются все функции  $f_k(x)$  с  $k \leq l$ .

5°. Пусть  $g_1(x)$  и  $g_2(x)$  — функции, являющиеся суперпозициями функций системы  $\{f_k(x)\}$ . Обозначим через  $l'$  и  $l''$  ранги канонических форм соответственно суперпозиций  $g_1(x)$  и  $g_2(x)$ . Если  $l' \geq l''$ , то, так как согласно 4° из  $g_1(x)$  можно построить все функции  $f_k(x)$  с  $k \leq l'$ , из  $g_1(x)$  можно так же построить и функцию  $g_2(x)$ .

Из 5° непосредственно вытекает, что  $\mathcal{F}'$  не имеет базиса.

Из леммы еще не следует сохранение результата в более широком классе функций.

**Теорема 1.** *Существует предельная логика  $\mathcal{F}$ , не содержащая базиса.*

Доказательство. Рассмотрим замкнутый класс  $\mathcal{F}''$ , порожденный функциями  $f_k(x, y)$  ( $k = 1, 2, \dots$ ) (см. табл. 2а). Очевидно, что  $\mathcal{F}''$  является предельной логикой, в которой каждая функция принимает конечное число значений. Пусть  $\mathcal{F}$  — замкнутый класс, порожденный функциями из классов  $\mathcal{F}'$  (см. предыдущую лемму) и  $\mathcal{F}''$ . Класс  $\mathcal{F}$  как счетное расширение предельной логики  $\mathcal{F}''$  является предельной логикой. Покажем, что в  $\mathcal{F}$  не существует базиса. Допустим противное. Тогда в  $\mathcal{F}$  можно выделить базис, из которого легко построить подмножество функций, порождающее  $\mathcal{F}'$  и такое, что любое его подмножество этим свойством не обладает. Поскольку всякая суперпозиция функций из классов  $\mathcal{F}'$  и  $\mathcal{F}''$ , содержащая по крайней мере одну функцию из класса  $\mathcal{F}''$ , принимает конечное число зна-

чений и поскольку класс  $\mathcal{F}'$  состоит из функций, принимающих бесконечное число значений, то упомянутое подмножество принадлежит классу  $\mathcal{F}'$ . Этим самым найден базис для  $\mathcal{F}'$ , что противоречит лемме.

Таблица 2

а

$x \setminus y$	0	1	...	$k-1$	$k$	$k+1$	...
0	1	2	...	0	$k$	$k$	...
1	2	2	...	0	$k$	$k$	...
...	...	...	...	...	...	...	...
$k-1$	0	0	...	0	$k$	$k$	...
$k$	$k$	$k$	...	$k$	$k$	$k$	...
$k+1$	$k$	$k$	...	$k$	$k$	$k$	...
...	...	...	...	...	...	...	...

б

$x \setminus y$	0	1	...	$k-1$	$k$	$k+1$	...
0	1	2	...	0	$k$	$k+1$	...
1	2	2	...	0	$k$	$k+1$	...
...	...	...	...	...	...	...	...
$k-1$	0	0	...	0	$k$	$k+1$	...
$k$	$k$	$k$	...	$k$	$k$	$k+1$	...
$k+1$	$k+1$	$k+1$	...	$k+1$	$k+1$	$k+1$	...
...	...	...	...	...	...	...	...

**Теорема 2.** Существует предельная логика  $\mathcal{P}$ , имеющая базис, в которой не из всякой полной системы можно выделить базис.

**Доказательство.** Рассмотрим замкнутый класс, порожденный системой функций  $\{f_k(x, y)\}$  (см. табл. 2б). Здесь

$$f_k(x, y) = \begin{cases} \varphi_k(x, y) & 0 \leq x, y \leq k-1, \\ \max(x, y) & \text{в остальных случаях,} \end{cases}$$

где  $\varphi_k(x, y) = \max(x, y) + 1 \pmod{k}$  — функция Вебба <sup>(4)</sup>. Очевидно, что  $\mathcal{P}$  — предельная логика.

Далее ясно, что система  $\{f_k(x, y)\}$  полна в  $\mathcal{P}$  и не содержит базиса, так как каждая функция  $f_k(x, y)$  порождает все функции  $f_m(x, y)$  с  $m \leq k$ .

Таблица 3

$x$	0	1	...	$k-2$	$k-1$	$k$	$k+1$	...
$g_k(x)$	$k-1$	1	...	$k-2$	0	$k$	$k+1$	...
$\tau_k(x)$	1	2	...	$k-1$	0	$k$	$k+1$	...

заметим, что  $\tau_k(x)$  можно выразить через  $g_r(x)$  ( $r = 2, \dots, k$ ), так как перестановку можно разложить в произведение циклов, а именно  $\tau_k(x) = g_k(g_{k-1}(\dots g_2(x) \dots))$ . Тогда  $\tau_k(\max(x, y)) = f_k(x, y)$ .

Следовательно, данная система полна в  $\mathcal{P}$ . Кроме того, функции этой системы независимы. В самом деле,  $\max(x, y)$  как функция от двух переменных не выражается через  $g_2, g_3, \dots$ . Независимость  $g_k(x)$  от функций  $\max(x, y), g_2, \dots, g_{k-1}, g_{k+1}, \dots$  вытекает из того факта, что все функции  $\max(x, y), g_2, \dots, g_{k-1}, g_{k+1}, \dots$  сохраняют значение  $k-1$ , а  $g_k$  не сохраняет значения  $k-1$ .

Теорема 3. Всякий счетный замкнутый класс  $\mathcal{F}$  функций из  $P_{\aleph_0}$  можно расширить до замкнутого класса  $Q$  из  $P_{\aleph_0}$ , порожденного одной функцией.

Доказательство. Пусть  $\mathcal{F} = \{f_i\}$ , где функция  $f_i = f_i(x_{i_1}, \dots, x_{i_{k_i}})$ , причем  $x_{ij} \neq x_{ir}$  при  $j \neq r$ . Рассмотрим «пеановскую» функцию  $\varphi(x_1, x_2)$ , определяемую табл. 4. Очевидно, что функция  $\varphi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , где  $\varphi = \varphi(x_1, \varphi(x_2, \varphi(\dots \varphi(x_{n-1}, x_n) \dots)))$  принимает все натуральные значения, причем на разных наборах  $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n\}$  и  $\{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n\}$  значения функции различны.

Сопоставим каждой функции  $f_i$  из  $\mathcal{F}$  функцию  $\psi_i$ , зависящую от одного переменного. Пусть  $\psi_i(0) = 0$  и  $\psi_i(\alpha) = f_i(\alpha_1, \dots, \alpha_{k_i})$ , где  $\alpha \neq 0$  и  $\{\alpha_1, \dots, \alpha_{k_i}\}$  таково, что  $\varphi(\alpha_1, \dots, \alpha_{k_i}) = \alpha$ . Таким образом,  $\psi_i$  является единственным решением функционального уравнения  $\psi_i(\varphi(x_1, \dots, x_{k_i})) = f_i(x_1, \dots, x_{k_i})$  в классе функций  $\psi$  таких, что  $\psi(0) = 0$ . Последнее позволяет восстанавливать функцию  $f_i$  по функциям  $\psi_i$  и  $\varphi$ .

Определим функцию  $g(x, y, z)$  с помощью соотношений

$$\begin{aligned} g(x, x, x) &= x + 1, \\ g(x, x, x + 1) &= 0, \\ g(x, y, 0) &= \varphi(x, y), \\ g(x, i + 2, 1) &= \psi_i(x) \quad (i = 1, 2, \dots), \\ g(x, y, z) &= 0 \quad \text{в остальных случаях.} \end{aligned}$$

Пусть  $Q$  — замкнутый класс, порожденный функцией  $g(x, y, z)$ . Покажем, что  $\mathcal{F} \subset Q$ . В самом деле,  $g(x, x, x) = x + 1$  и  $g(x, x, x + 1) = 0$ . Отсюда получим все константы. С помощью констант найдем функции  $g(x, y, 0) = \varphi(x, y)$  и  $g(x, i + 2, 1) = \psi_i(x)$  ( $i = 1, 2, \dots$ ). И, наконец, получаем из  $\psi_i$  и  $\varphi$  функцию  $f_i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ).

Заметим, что доказательство теоремы опиралось на определение функции  $g(x, y, z)$ , которое обеспечивало возможность построения функций  $\psi_i$  и  $\varphi$  следовательно,  $f_i$ , а также наличие средств (функции  $x + 1$  и констант), помощью которых строятся функции  $\psi_i$  и  $\varphi$ . Как заметил О. Б. Лупатов, с подобными свойствами можно построить функцию от двух переменных, и тем самым можно несколько уточнить формулировку теоремы, утверждая, что класс  $Q$  порожден функцией, зависящей от двух переменных.

Следствие. Всякий замкнутый класс  $\mathcal{F}$  функций из  $P_{\aleph_0}$ , состоящий из счетного числа функций, можно расширить до предельной логики, порожденной одной функцией.

Для доказательства следствия нужно множество функций из класса  $\mathcal{F}$  произвольной, но фиксированной предельной логики  $\mathcal{F}'$  расширить до счетного замкнутого класса  $\mathcal{F}''$  и к нему применить предыдущую теорему.

В заключение отметим, что теорема 3 означает, что всякий счетный замкнутый класс (даже если он не имеет базиса) можно вложить в замкнутый класс с конечным базисом.

Таблица 4

$x_1 \backslash x_2$	0	1	2	...
0	1	2	4	...
1	3	5	...	...
2	6	...	...	...
...	...	...	...	...

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
16 X. 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. В. Яблонский, ДАН, 95, № 6 (1954). <sup>2</sup> С. В. Яблонский, Тр. матем. инст. им. В. А. Стеклова, 51 (1958). <sup>3</sup> С. В. Яблонский, ДАН, 118, № 4 (1958). <sup>4</sup> D. Webb, Proc. Nat. Acad. Sci., 21, 252 (1935).



В. А. ЯКУБОВИЧ

# УСЛОВИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОСТИ И НЕКОЛЕБАТЕЛЬНОСТИ ДЛЯ ЛИНЕЙНЫХ КАНОНИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 22 IX 1958)

1°. Рассмотрим систему

$$\frac{dx}{dt} = JH(t)x, \quad (1)$$

где  $x$  —  $2k$ -мерный вектор;  $H(t) = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta^* & \gamma \end{pmatrix}$ ;  $\alpha = \alpha^*$ ,  $\gamma = \gamma^*$ ;  $J = \begin{pmatrix} 0 & I_k \\ -I_k & 0 \end{pmatrix}$ ;  $I_k$  — единичная матрица порядка  $k$ ;  $H(t) = H(t)^*$  — вещественная  $2k \times 2k$  симметрическая матрица-функция,  $0 \leq t < \infty$ .

Все коэффициенты дифференциальных уравнений будем предполагать не оговаривая этого особо, вещественными функциями, интегрируемыми по Лебегу на любом конечном интервале.

Система векторов  $x_1, \dots, x_k$  называется изотропной, если  $(Jx_j, x_h) = 0$ ,  $j, h = 1, \dots, k$ . Для любых решений  $x_1(t), x_2(t)$  уравнения (1)  $(Jx_1, x_2) = \text{const}$  поэтому для того, чтобы получить изотропную для любого  $t$  систему векторов-решений, достаточно взять в качестве начальных значений любую изотропную систему векторов.

Пусть  $x_1, \dots, x_k$  — произвольная фиксированная изотропная система вещественных линейно независимых векторов-решений. Обозначим  $\|x_1, \dots, x_k\| = \begin{pmatrix} U \\ V \end{pmatrix}$   $k \times 2k$ -матрицу со столбцами  $x_1, \dots, x_k$ ;  $U$  и  $V$  — квадратные  $k \times k$ -матрицы. Можно доказать, что  $\det[U(t) - iV(t)] \neq 0$ .

Будем обозначать, в соответствии с работой (1),  $X(t)$  — матрицант уравнения (1) и  $\text{Arg } X(t)$  — определенную по непрерывности функцию \*  $\text{Arg } X(t) = \text{Arg det}[U(t) - iV(t)]$ .

Одно из возможных определений колебательности уравнения (1) следующее (другие см. в (1)): уравнение (1) называется колебательным, если  $\text{Arg } X(t)$  — неограниченная, и неколебательным, если  $\text{Arg } X(t)$  — ограниченная функция  $t$  при  $t \rightarrow \infty$ . Для скалярного уравнения  $\ddot{\eta} + \varphi(t)\eta = 0$  это определение переходит в обычное. Целесообразность такого обобщения понятия колебательности и неколебательности на системы (1) следует из ряда работ по вариационному исчислению и спектральному анализу (например (2-5) и др.).

Определенные выше матрицы  $U$  и  $V$  удовлетворяют условиям: 1)  $U^*V = V^*U$ ; 2) из  $Uz = Vz = 0$  следует  $z = 0$ . Пусть  $U(t), V(t)$  — произвольные абсолютно непрерывные вещественные матрицы-функции, удовлетворяющие

\* Это соответствует следующему определению аргумента симплектической матрицы  $X$  (см. (1), определение 1). Пусть  $U(0) = A$ ,  $V(0) = B$ ,  $X$  — произвольная  $2k \times 2k$  симплектическая матрица,  $\begin{pmatrix} M \\ N \end{pmatrix} = X \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}$ . Тогда  $\text{Arg } X = \text{Arg det}(M - iN)$ .

м условиям. Обозначим  $R(t) = U^*U + V^*V$ ,  $G(t) = U^* \frac{dV}{dt} - V^* \frac{dU}{dt}$ . Тогда  $\dot{t} = R(t)^* > 0^*$ ,  $G(t) = G(t)^*$ ,  $\det [U(t) - iV(t)] \neq 0$  и

$$\frac{d}{dt} \operatorname{Arg} \det [U(t) - iV(t)] = \sum_{j=1}^k \lambda_j(t),$$

где  $\lambda_1 \leq \dots \leq \lambda_k$  — корни уравнения  $\det [G(t) - \lambda R(t)] = 0$ .

В нашем случае  $G(t) = U^* \alpha U + U^* \beta V + V^* \beta^* U + V^* \gamma V$ . Обозначим  $h_1(t) \leq \dots \leq h_{2k}(t)$  собственные значения матрицы  $H(t)$ . При фиксированном  $t$  имеем  $\inf \lambda_j = h_j$ ,  $\sup \lambda_j = h_{j+k}$ , где  $\inf$  и  $\sup$  берутся по всем матрицам  $U, V$ , удовлетворяющим условиям 1), 2). Отсюда следует оценка

$$\int_0^t \sum_{j=1}^k h_j(t) dt \leq \operatorname{Arg} X(t) - \operatorname{Arg} X(0) \leq \int_0^t \sum_{j=1}^k h_{j+k}(t) dt.$$

**Теорема 1.** Уравнение (1) является колебательным, если  $\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \sum_{j=1}^k h_j(t) dt = \infty$  или если  $\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \sum_{j=1}^k h_{j+k}(t) dt = -\infty$ , и неколебательным, если обе функции  $\int_0^t \sum_{j=1}^k h_j(t) dt$ ,  $\int_0^t \sum_{j=1}^k h_{j+k}(t) dt$  ограничены при  $t \rightarrow \infty$ .

Предположим, что в уравнении (1)  $H = \lambda H_2(t) + (1 - \lambda) H_1(t)$ . Тогда матрицант  $X(t, \lambda)$  и любое решение с начальным значением, не зависящим от  $\lambda$ , а следовательно, и  $\operatorname{Arg} X(t, \lambda)$  будут при любом фиксированном  $t$  целыми функциями  $\lambda$ .

Имеет место формула

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \operatorname{Arg} X(t, \lambda) = \int_0^t \sum_{j=1}^k \mu_j(t, \lambda) dt,$$

где  $\mu_j$  — корни уравнения  $\det [G_1 - \mu R] = 0$ ,  $R = U^*V + V^*U = \|(x_j, x_h)\|_{j,h=1}^k$ ,  $G_1 = \left\| \left( \frac{\partial H}{\partial \lambda} x_j, x_h \right) \right\|_{j,h=1}^k$ . Поэтому, если  $\frac{\partial H}{\partial \lambda} \geq 0$ , то  $\frac{\partial}{\partial \lambda} \operatorname{Arg} X(t, \lambda) \geq 0$ .

Отсюда получим следующую теорему сравнения:

**Теорема 2.** Предположим, что даны два уравнения (1) положительного типа \*\* с матрицами  $H_1(t)$  и  $H_2(t)$  и почти всюду  $H_1(t) \leq H_2(t)$ . Если уравнение с матрицей  $H_1(t)$  колебательно, то будет колебательным и уравнение с матрицей  $H_2(t)$ . Если уравнение с матрицей  $H_2(t)$  неколебательно, то будет неколебательным и уравнение с матрицей  $H_1(t)$ .

Из теоремы 2 следуют:

**Теорема 3.** Если в уравнении (1), начиная с некоторого  $t_0 > 0$ , почти всюду  $\alpha \leq 0$ ,  $\gamma \geq 0$  (или  $\alpha \geq 0$ ,  $\gamma \leq 0$ ), то уравнение (1) неколебательно.

**Теорема 4.** Пусть в уравнении (1), начиная с некоторого  $t_0 > 0$ , почти всюду квадратическая форма  $(\gamma(t)z, z)$  не меняет знака. Для того чтобы уравнение (1) было неколебательным, необходимо и достаточно, чтобы нашлась система  $k$  изотропных вещественных абсолютно непре-

\* Для симметрической матрицы  $R$  условие  $R > 0$  означает  $(Rc, c) > 0$  при  $c \neq 0$ ;  $R_1 \geq R_2$  означает, что  $(R_1c, c) \geq (R_2c, c)$ .

\*\* Для уравнения положительного типа (1) существует монотонно возрастающая функция  $\psi(t)$  и число  $c > 0$  такие, что  $|\operatorname{Arg} X(t) - \psi(t)| < c$  при  $t \rightarrow \infty$ . Поэтому колебательность уравнения положительного типа означает, что  $\operatorname{Arg} X(t) \rightarrow \infty$  при  $t \rightarrow \infty$ . Если  $\alpha \geq 0$ ,  $\operatorname{Sp} \alpha > 0$  или  $\gamma \geq 0$ ,  $\operatorname{Sp} \gamma > 0$ , то уравнение (1) является уравнением положительного типа (1).

равных вектор-функций  $\|x_1 | \dots | x_k\| = \left( \frac{U}{V} \right)$ ,  $\det U(t) \neq 0$  при  $t \geq t_0$ , таких, чтобы симметрическая  $k \times k$ -матрица

$$\alpha_1(t) \equiv \left\| \left( J \frac{dx_j}{dt} + Hx_j, x_h \right) \right\|_{j,h=1}^k$$

была при  $t \geq t_0$  почти всюду неотрицательна, если  $\gamma \leq 0$ , и неположительна, если  $\gamma \geq 0$ .

2°. Скалярное уравнение

$$\sum_{j=0}^k (-1)^j [\varphi_j(t) \gamma^{(k-j)}]^{(k-j)} = 0, \quad \varphi_0(t) > 0, \quad (2)$$

сводится <sup>(1)</sup> к векторному уравнению (1), для которого  $\alpha$  — диагональная матрица с диагональными элементами  $-\varphi_1, \dots, -\varphi_k$ ;  $\gamma$  — диагональная матрица с диагональными элементами  $0, \dots, 0, \varphi_0^{-1}$ ;  $\beta$  — жорданов ящик, отвечающий нулевому собственному значению. Из теоремы 2 следует:

Теорема 5. Предположим, что даны два уравнения (2) с коэффициентами  $\varphi_j^{(1)}(t)$  и  $\varphi_j^{(2)}(t)$  и, начиная с некоторого  $t_0 > 0$ , почти всюду  $\varphi_j^{(1)}(t) \geq \varphi_j^{(2)}(t)$ . Если уравнение с коэффициентами  $\varphi_j^{(1)}(t)$  колебательно (с коэффициентами  $\varphi_j^{(2)}(t)$  неколебательно), то и уравнение с коэффициентами  $\varphi_j^{(2)}(t)$  колебательно (с коэффициентами  $\varphi_j^{(1)}(t)$  неколебательно).

Для  $k=1$  эта теорема хорошо известна. Для  $k=2$  и случая неколебательности она доказана ранее Л. Д. Николенко <sup>(6)</sup>. В общем случае она может быть также выведена из результатов работы И. М. Глазмана <sup>(4)</sup> и работы <sup>(1)</sup>.

Из теоремы 3 или 5 следует: если все  $\varphi_j(t) \geq 0$ ,  $j=1, \dots, k$ , то уравнение (2) неколебательно.

Сравнением с уравнением Эйлера  $\varphi_j(t) = \alpha_j t^{2j}$ , которое колебательно при одних значениях параметров и неколебательно при других, получим из теоремы 3 достаточные условия колебательности и неколебательности уравнения (2), полученные ранее И. М. Глазманом <sup>(4)</sup>. При этом следует воспользоваться эквивалентностью определений колебательности И. М. Глазмана и данного здесь (см. <sup>(1)</sup>).

3°. Векторное уравнение

$$Ly \equiv \frac{d}{dt} \left[ R(t) \frac{dy}{dt} \right] + P(t)y = 0, \quad (3)$$

где  $y$  —  $k$ -мерный вектор;  $R(t) = R(t)^* > 0$ ,  $P(t) = P(t)^*$  — вещественные  $k \times k$ -матрицы-функции и матрицы  $P(t)$ ,  $R(t)^{-1}$  интегрируемы на любом конечном интервале, заменой  $x_1 = y$ ,  $x_2 = R \frac{dy}{dt}$ ,  $x = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}$  сводится к уравнению (1).

Из теоремы 4 получим:

Теорема 6. Для того чтобы уравнение (3) было неколебательным, необходимо и достаточно, чтобы существовало  $k$  абсолютно непрерывных вещественных вектор-функций  $y_1, \dots, y_k$ , таких что: 1) вектор-функции  $R \frac{dy_j}{dt}$  абсолютно непрерывны; 2)  $\left( \frac{dy_j}{dt}, y_h \right) = \left( R \frac{dy_h}{dt}, y_j \right)$ ,  $j, h = 1, \dots, k$ ; 3) почти всюду, начиная с некоторого  $t_0 \geq 0$ , симметрическая  $k \times k$ -матрица  $\|(Ly_j, y_h)\|_{j,h=1}^k$  неположительна.

В скалярном случае  $k=1$  эта теорема совпадает с теоремой В. А. Кондратьева <sup>(7)</sup>.



Из теоремы 1 можно вывести следующие признаки колебательности и неколебательности:

Теорема 7. Пусть в уравнении (3) почти всюду  $\|P(t)\| \cdot \|R(t)\| \leq \text{const}$ . Если  $\int_0^{\infty} \text{Sp } R(t)^{-1} dt < \infty$ , то уравнение (3) неколебательно. Если

$\int_0^{\infty} \text{Sp } P(t) dt$  является функцией, неограниченной сверху, то уравнение (3) колебательно.

Теорема 8. Пусть в уравнении (3) почти всюду  $P(t) > 0$ ,  $\|P(t)^{-1}\| \cdot \|R(t)^{-1}\| \leq \text{const}$ . Если  $\int_0^{\infty} \text{Sp } P(t) dt < \infty$ , то уравнение (3) неколеба-

тельно. Если  $\int_0^{\infty} \text{Sp } R(t)^{-1} dt = \infty$ , то уравнение (3) колебательно.

Следствие. Пусть в уравнении (3) почти всюду  $P(t) > 0$ ,  $R(t) > 0$ ,  $\|P(t)\| \cdot \|R(t)\| \leq \text{const}$ ,  $\det P(t) \cdot \det R(t) \geq c > 0$ . Для того чтобы уравнение (3) было неколебательно, необходимо и достаточно, чтобы

$\int_0^{\infty} \text{Sp } P(t) dt < \infty$  (или чтобы  $\int_0^{\infty} \text{Sp } R(t)^{-1} dt < \infty$ ).

Из теоремы сравнения 2 получим следующее обобщение признака Кнезера: уравнение  $d^2y/dt^2 + P(t)y = 0$  неколебательно, если, начиная с некоторого  $t_0 > 0$ , почти всюду  $t^2P(t) \leq 1/4 I_k$ , и колебательно, если при  $t \geq t_0$  для некоторой постоянной симметрической матрицы  $C$  почти всюду  $t^2P(t) \geq C$  и хотя бы одно собственное значение матрицы  $C$   $\lambda_j > 1/4$ .\*

Аналогичным образом, используя теорему сравнения, любой признак колебательности или неколебательности для скалярного уравнения (3) можно перенести на векторные уравнения (3).

Научно-исследовательский институт математики и механики  
Ленинградского государственного университета  
им. А. А. Жданова

Поступило  
15 IX 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. А. Якубович, ДАН, 124, № 3 (1959). <sup>2</sup> Г. А. Блисс, Лекции по вариационному исчислению, ИЛ, 1950. <sup>3</sup> R. L. Sternberg, Duke Math. J., 19, 311 (1952). <sup>4</sup> И. М. Глазман, ДАН, 118, № 3 (1958). <sup>5</sup> И. М. Глазман, ДАН, 119, № 3 (1958). <sup>6</sup> Л. Д. Николенко, ДАН, 114, № 3 (1957). <sup>7</sup> В. А. Конрадьев, Усп. матем. наук, 12, в. 3 (75) (1957).

\* Этот признак (и другие, ему аналогичные) можно также получить из результатов работ И. М. Глазмана (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>) и Р. Штернберга (<sup>3</sup>) для колебательности в смысле Р. Штернберга (<sup>3</sup>) и затем, воспользовавшись результатами работы (<sup>1</sup>), — для колебательности в означенном здесь смысле.

М. И. ГУРЕВИЧ

# О НЕУСТОЙЧИВОСТИ НЕКОТОРЫХ СТРУЙНЫХ ТЕЧЕНИЙ СО СВОБОДНЫМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 10 XI 1958)

Фокс и Морган <sup>(1)</sup> исследовали устойчивость нескольких классических струйных течений, исходя из предпосылки, что свободные поверхности жидкости граничат с областями, занятыми пустотой. Такого рода схем хорошо моделирует ряд физических течений, в частности кавитационные течения. Считая известным основное, установившееся течение, Фокс и Морган представляли комплексный потенциал возмущенного течения  $w$  в виде

$$w = G_1 e^{\lambda t} + G_2 e^{\bar{\lambda} t},$$

где  $G_1$  и  $G_2$  являлись функциями комплексной скорости установившегося течения. Возмущения считались малыми и члены с высшими степенями этих возмущений в работе <sup>(1)</sup> всюду отбрасывались. Фокс и Морган называли возмущения неустойчивыми или устойчивыми, если соответственно  $\text{Re } \lambda > 0$  или  $\text{Re } \lambda < 0$ . Возмущения, для которых  $\text{Re } \lambda = 0$ , авторы <sup>(1)</sup> называли нейтральными.

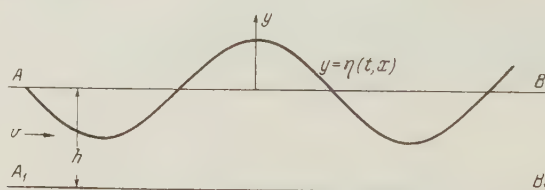


Рис. 1

Ниже, оставляя в стороне вопрос, в какой мере нейтральные возмущения могут считаться устойчивыми в обычном смысле слова, мы покажем на простом примере, что нейтральная устойчивость потенциала скоростей не обязательно влечет за собой нейтральную устойчивость свободной поверхности.

Рассмотрим задачу о плоском потоке конечной глубины  $h$  невесомой идеальной несжимаемой жидкости плотности  $\rho$  (рис. 1). Скорость невозмущенного течения параллельна дну  $A_1B_1$ . Над свободной поверхностью  $A_1B_1$  давление  $p_0$  постоянно. Плотность среды над свободной поверхностью равна нулю.

Представим потенциал скоростей  $\phi$  неустановившегося течения в виде

$$\phi = vx + v \text{Re} [C \text{ch } k(y+h) e^{ikx}]. \quad (1)$$

Здесь предполагается, что  $C$  есть функция времени  $t$ .

В дальнейшем в формулах, содержащих потенциал скоростей или возмущение возмущенной свободной поверхности  $\eta$ , мы будем всюду, для краткости, опускать знак действительной величины  $\text{Re}$ .

Легко видеть, что потенциал  $\varphi$ , определенный с помощью (1), удовлетворяет уравнению Лапласа, причем на дне

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)_{y=-h} = 0.$$

Выпишем интеграл Лагранжа для свободной поверхности, на которой давление  $p = p_0$  постоянно:

$$\frac{p}{\rho} + \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{1}{2} \left[ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 \right] = F(t). \quad (2)$$

Подставляя в (2) значения производных  $\varphi$  из (1) и пренебрегая членами, содержащими  $C^2$ , находим, обращая внимание на то, что правая часть (2) не зависит от координат, условие на свободной поверхности

$$v\dot{C} \operatorname{ch} k(y+h)e^{ikx} + Cikov^2 \operatorname{ch} k(y+h)e^{ikx} = 0,$$

где  $\dot{C}$  означает производную  $C$  по времени  $t$ . Отсюда

$$\dot{C} + ikvC = 0. \quad (3)$$

Интегрируя (3), находим

$$C = C_0 e^{-ikvt}. \quad (4)$$

Из (4) следует, что потенциал скоростей  $\varphi$  нейтрально устойчив в смысле Фокса и Моргана.

Выпишем условие того, что жидкие частицы не покидают свободной поверхности  $y = \eta(t, x)$ , пренебрегая при этом малыми величинами высшего порядка:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + v \frac{\partial \eta}{\partial x} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)_{y=0}. \quad (5)$$

Из (1) находим:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)_{y=0} = Ck \operatorname{sh} k h e^{ikx} = C_0 e^{-ikvt} k \operatorname{sh} k h e^{ikx}. \quad (6)$$

Представляя теперь  $\eta$  в виде  $M(t)e^{ikx}$ , получаем из (5) и (6) дифференциальное уравнение для определения  $M$ :

$$\dot{M} + ikvM = C_0 k \operatorname{sh} k h e^{-ikvt}. \quad (7)$$

Общее решение (7) имеет вид

$$M = M_0 e^{-ikvt} + C_0 k t \operatorname{sh} k h e^{-ikvt}. \quad (8)$$

Отсюда видно, что функция  $\eta(t, x)$  содержит вековые члены и свободная поверхность неустойчива.

Можно также привести примеры, когда и потенциал скоростей и возвышение свободной поверхности одновременно нейтрально устойчивы. Рассмотрим для простоты поток бесконечной глубины с горизонтальной свободной поверхностью и будем, в отличие от предыдущего примера, учитывать капиллярные силы. Над потоком пространство будем по-прежнему считать безвоздушным. Эта задача является частным случаем хорошо известной задачи об устойчивости линии раздела двух сред с различными плотностями ((<sup>2</sup>), § 61, задача 3). Здесь задача будет решена заново в такой форме, которая позволит наглядно продемонстрировать сказанное выше.

Разность между давлением  $p_0$  в безвоздушном пространстве над свободной поверхностью и предельным давлением  $p$  на свободной поверхности при подходе к ней снизу с точностью до малых величин высших порядков равна

$$p_0 - p = \alpha \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2}, \quad (9)$$



где  $\alpha$  — коэффициент поверхностного натяжения ((<sup>2</sup>), § 61). Уравнение (1) имеет место по-прежнему, однако  $\rho$  уже не является постоянной величиной, а определяется из уравнения (9).

Представим  $\varphi$  и  $\eta$  в виде:

$$\varphi = vx + Cve^{ky}e^{ikx}; \quad \eta = Me^{ikx}. \quad (10)$$

Пользуясь (2), (5) и (9), находим

$$\dot{M} + ikvM = kvC, \quad (11)$$

$$\dot{C} + ikvC + \frac{\alpha k^2}{\rho} M = 0. \quad (12)$$

Исключая из (11) и (12)  $C$ , получаем

$$\ddot{M} + 2ikv\dot{M} - k^2v^2M + \frac{\alpha k^3}{\rho} M = 0, \quad (13)$$

откуда характеристическое уравнение будет иметь вид

$$\lambda^2 + 2ikv\lambda - k^2v^2 + \frac{\alpha k^3}{\rho} = 0. \quad (14)$$

Решая это уравнение, находим

$$\lambda = -ikv \pm i\sqrt{\frac{\alpha k^3}{\rho}}. \quad (15)$$

Так как  $k > 0$  (возмущения потенциала скоростей должны стремиться к нулю при  $y \rightarrow -\infty$ ), то  $\lambda$  принимает чисто мнимые и различные значения, откуда следует, что возмущение  $\eta$  будет нейтрально устойчивым. Из (11) видно, что возмущение потенциала скоростей при этом также будет нейтрально устойчивым.

Когда силы капиллярности отсутствуют, т. е.  $\alpha = 0$ , корни  $\lambda$  делаются равными и в выражении для  $M$  появляется вековой член:

$$M = M_0e^{-ikvt} + M_1te^{-ikvt}, \quad (16)$$

где  $M_0$  и  $M_1$  — произвольные постоянные.

Можно без труда показать, что, определяя  $C$  из (11) и (16), мы вековых членов не получим:

$$C = \frac{M_1}{kv}e^{-ikvt}. \quad (17)$$

Весьма вероятно, что капиллярные силы уничтожают вековые члены  $\eta$  не только в рассмотренном примере, но и в более общих случаях.

Московский технический институт  
рыбной промышленности и хозяйства  
им. А. И. Микояна

Поступило  
5 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. L. Fox, G. W. Morgan, Quart. Appl. Math., 11, № 4 (1954).  
<sup>2</sup> Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, М., 1954.

В. Н. ЖИГУЛЕВ

## ТЕОРИЯ МАГНИТНОГО ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 14 X 1958)

В работе приводятся примеры, иллюстрирующие то обстоятельство, что движущаяся плазма экранируется от внешнего магнитного поля и от электрических токов, в ней протекающих; толщина экранирующего слоя, названного магнитным пограничным слоем, при движениях с большими магнитными числами Рейнольдса имеет порядок  $1/\sqrt{\text{Re}_m}$ .

§ 1. Если ввести векторный потенциал магнитного поля  $\mathbf{W}$  ( $\mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{W}$ ), то уравнения магнитной гидродинамики могут быть преобразованы к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{W}}{\partial t} - [\mathbf{V} \text{ rot } \mathbf{W}] &= -\text{grad } q + \nu_m \Delta \mathbf{W}; \quad \text{div } \mathbf{W} = 0; \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{V}) &= 0; \quad \rho \frac{dV_\alpha}{dt} = -\frac{\partial p_m}{\partial x_\alpha} + \frac{1}{4\pi} H_\beta \frac{\partial H_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial \tau_{\beta\alpha}}{\partial x_\beta}; \\ \rho T \frac{ds}{dt} &= \tau_{\alpha\beta} \frac{\partial V_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left( k \frac{\partial T}{\partial x_\alpha} \right) + \frac{\nu_m}{4\pi} j^2; \quad p = f(\rho; s), \end{aligned}$$

где  $\mathbf{V}$  — вектор скорости с компонентами  $V_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, 3$ );  $-\text{grad } q = \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{W}}{\partial t}$ ;  $\mathbf{E}$  — напряженность электрического поля;  $\nu_m$  — магнитная вязкость, являющаяся в общем случае функцией температуры  $T$  и давления  $p$ ;  $\rho$  — плотность среды;  $p_m = p + H^2/8\pi$ ;  $\mathbf{H}$  — напряженность магнитного поля;  $\tau_{\alpha\beta}$  — тензор вязких сил;  $s$  — энтропия единицы массы;  $k$  — коэффициент теплопроводности;  $\mathbf{j}$  — вектор плотности тока. Первое уравнение написанной системы напоминает уравнения гидромеханики в форме Лемба. Электродинамическая часть уравнений магнитной гидродинамики в обычном виде может быть получена из первого уравнения системы, если к нему применить операцию  $\text{rot}$  и положить  $\nu_m = \text{const}$  в потоке.

§ 2. Пусть имеется полубесконечная пластина (совпадающая с полуплоскостью  $xz$ ,  $x > 0$ ), по которой протекает электрический ток в направлении  $Oz$ , и пусть пластина погружена в покоящуюся проводящую жидкость, причем ток в пластине изолирован от жидкости. Легко видеть, что в жидкости наводится магнитное поле с вектором  $\mathbf{H}$ , параллельным плоскости  $xu$ . Приведем теперь жидкость в движение со скоростью  $\mathbf{U}$  в направлении  $Ox$  и рассмотрим области течения, достаточно удаленные от края пластины в направлении оси  $x$ , так чтобы соответствующее магнитное число Рейнольдса  $\text{Re}_m = UL/\nu_m$  было большой величиной; тогда, в силу сохранности векторных линий в среде с бесконечной проводимостью и в силу требования  $\text{Re}_m \gg 1$ , магнитное поле исчезает в основном потоке и оста-

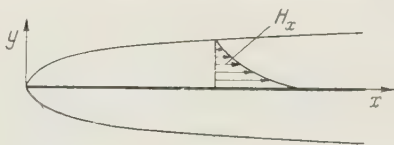


Рис. 1

нется лишь в слое, прилегающем к поверхности пластины и имеющем толщину порядка  $L/\sqrt{\text{Re}_m}$ . Назовем этот слой магнитным пограничным слоем 1-го рода (см. рис. 1).

Если рассмотреть снова обтекание полубесконечной пластины потоком проводящей жидкости для случая  $\text{Re}_m \gg 1$ , причем на этот раз в пластине течет ток в направлении оси  $x$  с постоянной погонной (вдоль  $Oz$ ) интенсивностью (пластина изолирована от внешнего потока за исключением передней кромки и области, отдаленной от начала пластины), то, в силу



Рис. 2

свойств сохраняемости векторных линий  $\mathbf{j}$  (2), электрический ток в жидкости будет локализован в слое, прилегающем к пластине и имеющем толщину порядка  $L/\sqrt{\text{Re}_m}$ . Назовем этот слой магнитным пограничным слоем 2-го рода (см. рис. 2).

§ 3. Проводя в уравнениях § 1 оценки, сходные с оценками при выводе уравнений обычного пограничного слоя (см., например, (1)), для магнитного пограничного слоя 1-го рода получим следующие уравнения:

$$\frac{\partial W}{\partial t} + u \frac{\partial W}{\partial x} + v \frac{\partial W}{\partial y} = \nu_m \frac{\partial^2 W}{\partial y^2};$$

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial p_m}{\partial x} + \frac{1}{4\pi} \left( \frac{\partial W}{\partial y} \frac{\partial^2 W}{\partial x \partial y} - \frac{\partial W}{\partial x} \frac{\partial^2 W}{\partial y^2} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \mu \frac{\partial u}{\partial y} \right);$$

$$\frac{\partial p_m}{\partial y} = 0; \quad \rho T \left( \frac{\partial s}{\partial t} + u \frac{\partial s}{\partial x} + v \frac{\partial s}{\partial y} \right) = \mu \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \frac{\partial}{\partial y} \left( k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\nu_m}{4\pi} \left( \frac{\partial^2 W}{\partial y^2} \right)^2,$$

где  $W$  —  $z$ -компонента вектора  $\mathbf{W}$ ;  $\mu$  — обычный коэффициент вязкости.

Аналогично уравнения магнитного пограничного слоя 2-го рода имеют вид:

$$\frac{\partial H}{\partial t} + u \frac{\partial H}{\partial x} + v \frac{\partial H}{\partial y} + H \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) = \nu_m \frac{\partial^2 H}{\partial y^2};$$

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial p_m}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \left( \mu \frac{\partial u}{\partial y} \right); \quad \frac{\partial p_m}{\partial y} = 0;$$

$$\rho T \left( \frac{\partial s}{\partial t} + u \frac{\partial s}{\partial x} + v \frac{\partial s}{\partial y} \right) = \mu \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \frac{\partial}{\partial y} \left( k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\nu_m}{4\pi} \left( \frac{\partial H}{\partial y} \right)^2.$$

При выводе уравнений для магнитных пограничных слоев 1-го и 2-го родов опущены члены уравнений § 1, отношения которых к оставленным имеют порядок  $1/\text{Re}_m$ .

Как видно из уравнений магнитных пограничных слоев, давление поперек них может изменяться во много раз (так как величина  $p + H^2/8\pi = \text{const}$  поперек слоя), что сильно отличает рассматриваемые пограничные слои от обычных. Это обстоятельство, являющееся следствием дальнего действия электромагнитных сил, может быть использовано в вопросах термоизоляции тел: достаточно сделать  $\left. \frac{H^2}{8\pi} \right|_{y=0} > p_\infty$  (ср. с примером 2 работы (2)), как около пластины возникнет зона кавитации, т. е. зона, где  $p \approx 0$ .

В случае несжимаемой жидкости уравнения стационарного магнитного пограничного слоя 1-го рода имеют вид

$$\frac{D(W; \psi)}{D(x; y)} = \nu_m \frac{\partial^2 W}{\partial y^2}; \quad \frac{D(\partial \psi / \partial y; \psi)}{D(x; y)} - \frac{1}{4\pi \rho} \frac{D(\partial W / \partial y; W)}{D(x; y)} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p_m}{\partial x} + \nu \frac{\partial^3 \psi}{\partial y^3},$$



и уравнения для стационарного пограничного слоя 2-го рода будут

$$\frac{D(H; \psi)}{D(x; y)} = \nu_m \frac{\partial^2 H}{\partial y^2}; \quad \frac{D(\partial \psi / \partial y; \psi)}{D(x; y)} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p_m}{\partial x} + \nu \frac{\partial^3 \psi}{\partial y^3},$$

где  $\psi$  — функция тока,  $\nu$  — кинематический коэффициент вязкости.

§ 4. Для уравнений магнитного пограничного слоя 1-го рода для несжимаемой жидкости существует следующий класс автомодельных решений:

$$\psi = x^\beta \nu_m^{1/2} U^{1/2} f(\zeta); \quad W = \sqrt{4\pi \nu_m U} x^\gamma g(\zeta);$$

$$\zeta = \nu_m^{-1/2} U^{1/2} x^\alpha y; \quad p_m = \delta q x^\delta + p_{m0},$$

где  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, p_{m0}$  — некоторые постоянные величины.

Функции  $f$  и  $g$  удовлетворяют системе обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\gamma g f' - \beta g' f = g''; \quad (\alpha + \beta) f'^2 - \beta f f'' - (\alpha + \gamma) g'^2 + \gamma g g'' = \delta^2 q + \omega f''.$$

При этом  $\omega = \nu / \nu_m$ ;  $\alpha = (\delta - 2) / 4$ ;  $\beta = \gamma = (\delta + 2) / 4$ ; в случае, если  $p_m = \text{const}$ ,  $\gamma = \beta = \alpha + 1$ .

Для уравнений магнитного пограничного слоя 2-го рода для несжимаемой жидкости аналогичный класс автомодельных решений имеет вид:

$$\psi = \nu_m^{1/2} U^{1/2} x^\beta f(\zeta); \quad H = \nu_m^{1/2} x^\gamma h(\zeta);$$

$$\zeta = U^{1/2} \nu_m^{-1/2} x^\alpha y; \quad p_m = \delta q x^\delta + p_{m0},$$

где функции  $f(\zeta)$  и  $h(\zeta)$  удовлетворяют уравнениям

$$\gamma h f' - \beta h' f = h''; \quad (\alpha + \beta) f'^2 - \beta f f'' = \delta^2 q + \omega f''.$$

При этом  $\alpha = (\delta - 2) / 4$ ;  $\beta = (\delta + 2) / 4$ ;  $\gamma$  — произвольная постоянная; если  $p_m = \text{const}$ ,  $\beta = \alpha + 1$ .

§ 5. В указанных в § 4 классах решений находятся решения задач об обтекании полубесконечных пластин в присутствии магнитного пограничного слоя как 1-го, так и 2-го рода, если  $x$ -компонента магнитного поля  $H_x = \text{const} = H_0$  вдоль пластины.

В случае магнитного пограничного слоя 1-го рода задача сводится к решению системы уравнений ( $\alpha = -1/2$ ;  $\beta = \gamma = 1/2$ ;  $\delta = 0$ ):

$$g f' - g' f = 2g''; \quad g g'' - f f'' = 2\omega f''' \quad (\zeta = y / \sqrt{\nu_m x / U})$$

при следующих граничных условиях:

$$\text{а) } \zeta = 0: \quad f = f' = 0; \quad g' = \frac{H_0}{\sqrt{4\pi\rho} U};$$

$$\text{б) } \zeta \rightarrow \infty: \quad f' \rightarrow 1; \quad g' \rightarrow 0.$$

Если  $\omega \ll 1$ , т. е. если процессы, связанные с влиянием обычной вязкости, несущественны, то условие а) заменяется:

$$f = 0, \quad g' = \frac{H_0}{\sqrt{4\pi\rho} U} \quad \text{при } \zeta = 0.$$

В случае магнитного пограничного слоя 2-го рода задача сводится к решению уравнения Блязиуса ( $\alpha = -1/2$ ;  $\beta = 1/2$ ;  $\gamma = \delta = 0$ )

$$-1/2 \, f f'' = \omega f'''$$

и интегралу

$$h(\zeta) = C_1 + C_2 \int_0^\zeta \exp\left(-\frac{1}{2} \int_0^h f(t) dt\right) d\zeta.$$

Граничные условия имеют вид:

а)  $\zeta = 0$ :  $f = f' = 0$ ;  $h = H_0 \nu_m^{-1/2}$ ,

б)  $\zeta \rightarrow \infty$ :  $f' \rightarrow 1$ ;  $h \rightarrow 0$ .

Если  $\omega \ll 1$ , то  $f = \zeta$  и  $h = H_0 \nu_m^{-1/2} [1 - \operatorname{erf}(\zeta/2)]$ , [где  $\operatorname{erf}(x)$  — интеграл вероятности ошибок (<sup>4</sup>), стр. 120).

В классе решений § 4 содержатся также решения, соответствующие обтеканию тел в присутствии магнитного пограничного слоя, где магнитное поле на внутренней его границе и скорость на внешней заданы по степенному закону.

§ 6. В случае магнитного пограничного слоя 1-го рода электрическое поле равно нулю и джоулевы потери возникают за счет энергии основного потока; при этом возникает дополнительная (сверх обычной силы вязкого трения) сила сопротивления. В случае магнитного пограничного слоя 2-го рода электрическое поле, наоборот, является основным фактором; джоулевы потери возникают за счет работы сторонних э. д. с. (по этому поводу см. также (<sup>3</sup>)).

Рассмотренные примеры показывают, что движущаяся плазма стремится экранироваться от внешнего магнитного поля и электрических токов, которые в ней протекают, — это аналогично известному эффекту экранирования покоящейся плазмы от внешнего электрического поля.

Центральный аэро-гидродинамический институт  
им. Н. Е. Жуковского

Поступило  
1 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Е. Кочин, И. А. Кибель, Н. В. Розе, Теоретическая гидромеханика 2, 1948. <sup>2</sup> А. Г. Куликовский, ДАН, 117, № 2 (1957). <sup>3</sup> В. Н. Жигулев, ДАН, 124, № 6 (1959). <sup>4</sup> Е. Янке, Ф. Эмде, Таблицы функций, 1948.

Р. А. АДАДУРОВ

# ОСЕСИММЕТРИЧНОЕ НАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТОНКОЙ КОЛЬЦЕВОЙ ПЛАСТИНКИ

(Представлено академиком И. Н. Вексу 6 XI 1958)

В работе исследуется напряженное состояние круглой кольцевой пластинки, подкрепленной на внутренней и внешней концентрических окружностях радиусов  $r$  и  $R$  абсолютно жесткими кольцами и нагруженной моментами  $M$ , приложенными к этим кольцам в их плоскости (рис. 1). Пластика предполагается тонкой, неспособной воспринимать сжимающие напряжения. При загрузке пластинки указанными нагрузками на ней образуются складки, в направлении которых растягивающие напряжения  $\sigma_c$  являются главными напряжениями  $\sigma_c = \sigma_{\max}$ . В направлении, перпендикулярном складке, нормальные напряжения  $\sigma_{\min} = 0$ . Касательные напряжения в сечениях, перпендикулярных и параллельных складкам, равны нулю. Такое напряженное состояние носит название одноосного <sup>(1)</sup>. Напряженное состояние рассматриваемой пластинки будет осесимметричным. Ниже дается точное решение задачи в линейной постановке.

§ 1. Напряженное состояние в пластинке характеризуется напряжениями  $\sigma_\rho$ ,  $\sigma_\varphi$  и  $\tau_{\rho\varphi}$ . При этом:

$$\tau_{\rho\varphi} = \frac{M}{2\pi\delta} \frac{1}{\rho^2}, \quad \sigma_{\min} = 0. \quad (1)$$

Здесь  $\delta$  — толщина пластинки.

Уравнение равновесия элемента пластинки имеет вид

$$\sigma_\varphi = \frac{d}{d\rho} (\sigma_\rho \rho). \quad (2)$$

Формулы для инвариантов напряжений на основании (1) будут

$$\sigma_c = \sigma_{\max} = \sigma_\rho + \sigma_\varphi, \quad \sigma_\rho \sigma_\varphi = \tau_{\rho\varphi}^2 = \left(\frac{M}{2\pi\delta}\right)^2 \frac{1}{\rho^4}. \quad (3)$$

Внося (2) во вторую из формул (3), придем к уравнению

$$\sigma_\rho \frac{d}{d\rho} (\sigma_\rho \rho) = \left(\frac{M}{2\pi\delta}\right)^2 \frac{1}{\rho^4}. \quad (4)$$

Интегрируя это уравнение и обозначая через  $k$  произвольную постоянную, получим

$$\sigma_\rho = \frac{M}{2\pi\delta} \frac{1}{r\rho^2} \sqrt{k\rho^2 - r^2}. \quad (5)$$

Из формул (3) и (5) следует, что

$$\sigma_\varphi = \frac{M}{2\pi\delta} \frac{r}{\rho^2} \frac{1}{\sqrt{k\rho^2 - r^2}}, \quad \sigma_c = \sigma_{\max} = \frac{M}{2\pi\delta} \frac{1}{r} \frac{k}{\sqrt{k\rho^2 - r^2}}. \quad (6)$$

Угол  $\alpha_\rho = \alpha(\rho)$  между направлениями радиуса  $\rho$  и складки определяется формулой

$$\operatorname{tg} \alpha_\rho = \frac{\tau_{\rho\varphi}}{\sigma_\rho} = \frac{\sigma_\varphi}{\tau_{\rho\varphi}} = \frac{r}{\sqrt{k\rho^2 - r^2}} \quad \text{или} \quad \operatorname{tg} 2\alpha_\rho = \frac{2\tau_{\rho\varphi}}{\sigma_\rho - \sigma_\varphi} = 2r \frac{\sqrt{k\rho^2 - r^2}}{k\rho^2 - 2r^2}. \quad (7)$$



Отсюда следует, что складки — прямые линии, образующие с радиусом  $r$  угол  $\alpha = \alpha(r)$ , определяемый формулой

$$\sin \alpha = \frac{1}{\sqrt{k}}. \quad (8)$$

Перейдем к рассмотрению деформаций. Относительные удлинения  $\varepsilon_\rho$ ,  $\varepsilon_\varphi$  и сдвиг  $\gamma_{\rho\varphi}$  определяются формулами

$$\varepsilon_\rho = \frac{du}{d\rho}, \quad \varepsilon_\varphi = \frac{u}{\rho}, \quad \gamma_{\rho\varphi} = \frac{dv}{d\rho} - \frac{v}{\rho}. \quad (9)$$

Здесь  $u$  — смещение в направлении радиуса и  $v$  — смещение в окружном направлении.

Относительные удлинения  $\varepsilon_c = \varepsilon_{\max}$  вдоль складки и  $\bar{\varepsilon}_c = \varepsilon_{\min}$  в направлении, перпендикулярном складке, являющиеся главными удлинениями, определяются формулами

$$\varepsilon_{\max/\min} = \frac{1}{2} \left[ \varepsilon_\rho + \varepsilon_\varphi \pm (\varepsilon_\rho - \varepsilon_\varphi) \frac{1}{\cos 2\alpha_\rho} \right], \quad \varepsilon_{\max} > 0, \quad \varepsilon_{\min} < 0. \quad (10)$$

При этом

$$\operatorname{tg} 2\alpha_\rho = \frac{\gamma_{\rho\varphi}}{\varepsilon_\rho - \varepsilon_\varphi} = \frac{dv/d\rho - v/\rho}{du/d\rho - u/\rho}. \quad (11)$$

Исключая из (10)  $\cos 2\alpha_\rho$  при помощи (7) и заменяя  $\varepsilon_\rho$  и  $\varepsilon_\varphi$  их выражениями согласно (9), будем иметь:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_{\max} = \left[ (k\rho^2 - r^2) \frac{du}{d\rho} - \frac{r^2}{\rho} u \right] \frac{1}{k\rho^2 - 2r^2}, \quad (12)$$

$$\bar{\varepsilon}_c = \varepsilon_{\min} = \left[ -r^2 \frac{du}{d\rho} + (k\rho^2 - r^2) \frac{u}{\rho} \right] \frac{1}{k\rho^2 - 2r^2}. \quad (13)$$

Относительное удлинение в направлении складки  $\varepsilon_c$ , связанное с напряжением  $\sigma_c$  законом Гука, на основании (6) будет

$$\varepsilon_c = \frac{\sigma_c}{E} = \frac{M}{2\pi E \delta} \frac{1}{r} \frac{k}{\sqrt{k\rho^2 - r^2}}. \quad (14)$$

Напряжения  $\sigma_c$  создают в направлении, перпендикулярном складке, относительные удлинения (укорочения)  $-\mu\sigma_c/E = -\mu\varepsilon_c$ ; поэтому в пластинке, вообще говоря, возможно существование двух кольцевых областей: внутренней области с одноосным напряженным состоянием, для которой  $\bar{\varepsilon}_c(\rho) \leq -\mu\varepsilon_c(\rho)$ , и внешней области с двухосным напряженным состоянием, для которой  $\sigma_{\min} \geq 0$ . Только при значениях коэффициента Пуассона  $\mu$ , удовлетворяющих условию

$$0 \leq \mu \leq -\bar{\varepsilon}_c(R)/\varepsilon_c(R), \quad (15)$$

напряженное состояние во всей пластинке будет одноосным. Далее будем рассматривать этот случай.

Сравнивая правые части формул (12) и (14), приходим к уравнению для смещений  $u(\rho)$

$$\frac{du}{d\rho} - \frac{r^2}{\rho(k\rho^2 - r^2)} u = \frac{M}{2\pi E \delta} \frac{k}{r} \frac{k\rho^2 - 2r^2}{(k\rho^2 - r^2)^{3/2}}. \quad (16)$$

На абсолютно жестких внутреннем и внешнем кольцах смещения

$$u(r) = 0, \quad u(R) = 0. \quad (17)$$

Решение уравнения (16), удовлетворяющее первому из условий (17), представится в виде

$$u(\rho) = \frac{M}{4\pi E\delta} \frac{\sqrt{k\rho^2 - r^2}}{r\rho} \left[ \ln \frac{k\rho^2 - r^2}{r^2(k-1)} + \frac{r^2}{k\rho^2 - r^2} - \frac{1}{k-1} \right]. \quad (18)$$

Подчиняя (18) второму из условий (17), приходим к уравнению для параметра  $k$

$$\ln \frac{k - \lambda^2}{\lambda^2(k-1)} = \frac{(1 - \lambda^2)k}{(k-1)(k - \lambda^2)}; \quad \lambda = \frac{r}{R} \quad (0 \leq \lambda \leq 1). \quad (19)$$

Значения параметра  $k$  и угла  $\alpha$ , определяемого формулой (8) для различных значений  $\lambda$  (в интервале  $0 \leq \lambda \leq 1$ ) даны в табл. 1.

Таблица 1

$\lambda$	0	0,01	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$k$	1	1,08506	1,15064	1,19946	1,24843	1,30301	1,36731	1,44572	1,54332	1,66537	1,81660	2
$\alpha$	90°	73°45'	68°47'	65°56'	63°30'	61°10'	58°47'	56°16'	53°36'	50°48'	47°54'	45°

Внося в (13) выражение для  $u$  согласно (18), получим

$$\bar{\varepsilon}_c = \varepsilon_{\min} = \frac{M}{4\pi E\delta} \frac{k}{r} \frac{1}{\sqrt{k\rho^2 - r^2}} \left[ \ln \frac{k\rho^2 - r^2}{r^2(k-1)} - \frac{r^2}{k\rho^2 - r^2} - \frac{1}{k-1} \right]. \quad (20)$$

Полагая в (14) и (20)  $\rho = R$  и используя (19), получим:

$$\varepsilon_c^*(R) = \frac{M}{2\pi E\delta} \frac{k\lambda}{r^2} \frac{1}{\sqrt{k - \lambda^2}}, \quad \bar{\varepsilon}_c(R) = -\frac{M}{2\pi E\delta} \frac{k\lambda^3}{r^2} \frac{1}{(k - \lambda^2)^{3/2}}. \quad (21)$$

Наконец, внося (21) в (15), найдем интервал изменения значений коэффициента Пуассона  $\mu$ , при которых во всей пластинке напряженное состояние будет одноосным:

$$0 \leq \mu \leq \frac{\lambda^2}{k - \lambda^2}. \quad (22)$$

Сравнивая далее правые части второй из формул (7) и формулы (11) и заменяя  $u(\rho)$  его выражением согласно (18), приходим к уравнению для смещений  $v(\rho)$

$$\frac{dv}{d\rho} - \frac{v}{\rho} = -\frac{M}{2\pi E\delta} \frac{1}{\rho^2} \left[ \ln \frac{k\rho^2 - r^2}{r^2(k-1)} - \frac{r^2}{k\rho^2 - r^2} - \frac{2k-1}{k-1} \right]. \quad (23)$$

Принимая внутреннее кольцо неподвижным, будем иметь

$$v(r) = 0. \quad (24)$$

Решение уравнения (23), удовлетворяющее условию (24), будет

$$v(\rho) = \frac{M}{4\pi E\delta} \frac{1}{\rho} \left[ \ln \frac{k\rho^2 - r^2}{r^2(k-1)} + \frac{k}{k-1} \frac{\rho^2 - r^2}{r^2} \right]. \quad (25)$$

Из (25), имея в виду уравнение (19), найдем угол поворота  $\theta$  внешнего кольца относительно внутреннего:

$$\theta = \frac{v(R)}{R} = \frac{M}{4\pi E r^2 \delta} (1 - \lambda^2) \frac{k^2}{(k-1)(k - \lambda^2)}. \quad (26)$$

§ 2. Приведем теперь решение рассмотренной задачи энергетическим методом. Складки являются касательными к окружности радиуса  $OA = r \sin \alpha$ . Введем систему координат  $z, \phi$  ( $z$  — расстояние вдоль складки, отсчитываемое

от точки  $A$ , и  $\phi$  — угол между радиусом  $OA$  и неподвижным радиусом  $OA_0$ ). Координаты  $z$  и  $\rho$  связаны зависимостью

$$z(\rho) = \sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \alpha}, \quad (27)$$

при этом

$$z_1 = z(r) = r \frac{\sqrt{k-1}}{\sqrt{k}}, \quad z_2 = z(R) = r \frac{\sqrt{k-\lambda^2}}{\lambda \sqrt{k}} \quad \left( \lambda = \frac{r}{R}, \quad k = \frac{1}{\sin^2 \alpha} \right). \quad (28)$$

Рассматривая равновесие элемента пластинки, выделенного в координатах  $z$ ,  $\phi$  и нагруженного в направлении складок растягивающими напряжениями  $\sigma_c$ , получим:

$$\frac{d}{dz}(\sigma_c z) = 0, \quad \text{откуда } \sigma_c(z) = \frac{C}{z}. \quad (29)$$

Здесь  $C$  — постоянная, подлежащая определению.

Условие равновесия внутреннего кольца радиуса  $r$  имеет вид

$$\int_0^{2\pi} \sigma_c(z) z \delta r \sin \alpha d\phi = M. \quad (30)$$

Внося сюда (29) и определив  $C$ , получим выражение для напряжения  $\sigma_c$  в виде

$$\sigma_c(z) = \frac{M}{2\pi r \delta} \frac{\sqrt{k}}{z}. \quad (31)$$

Перейдем теперь к определению параметра  $k$ . Энергия растяжения пластинки определится формулой

$$U = \frac{\delta}{2E} \int_0^{2\pi} \left[ \int_{z_1}^{z_2} \sigma_c^2(z) z dz \right] d\phi. \quad (32)$$

Внося сюда (28) и (31) и выполнив интегрирование, получим

$$U = \frac{M^2}{8\pi E r^2 \delta} k \ln \frac{k - \lambda^2}{\lambda^2(k-1)}. \quad (33)$$

Далее, используя условие минимума энергии и равенства работ

$$\frac{\partial U}{\partial k} = 0, \quad U = 1/2 M \theta, \quad (34)$$

придем соответственно к уравнению (19), определяющему параметр  $k$ , и к формуле (26) для угла  $\theta$ .

Граница применимости полученного решения определяется величиной момента  $M = M^*(\lambda)$ , при котором деформированная складка имеет общую касательную с окружностью внутреннего кольца. При  $M > M^*(\lambda)$  будет происходить «наматывание» складок вокруг внутреннего кольца. Этот случай требует особого рассмотрения.

Поступило  
19 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> H. Wagner, Zs. f. Flugtechn. u. Motorluftschiffahrt, №№ 8, 9, 10, 11, 12 (1929).



Академик В. П. ЛИННИК

# ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫЕ РЕПЕРЫ ДЛЯ БЕСЩЕЛЕВЫХ ЗВЕЗДНЫХ СПЕКТРОГРАФОВ

Для фотографирования звездных спектров бесщелевые спектрографы имеют определенное преимущество, давая большую яркость спектров и возможность получать на одной пластинке большое количество их, особенно в случае объективной призмы. Однако при определении лучевых скоростей отсутствие реперов на спектре затрудняет измерение доплеровского смещения и заставляет прибегать к методам, не обеспечивающим достаточную точность измерения. Пожалуй, наиболее точным по идее является предложенный Вудом метод съемки через фильтр, дающий тонкие линии поглощения, но немногочисленность линий поглощения и наложение их на весь звездный спектр не дают возможности получить достаточную точность.

Казалось бы полезным использование для этой цели интерференционных элементов, дающих большое количество полос, перерезывающих непрерывный спектр, как например полосы Тальбота. Для достижения большей точности эти полосы должны быть достаточно узкими. Однако чем уже полосы, тем их больше, и тогда они совсем заскывают основной спектр звезды.

Описанная ниже схема свободна от этого недостатка и, по-видимому, может оказаться полезной для измерения доплеровского смещения. На рис. 1  $P$  изображает объективную призму или, вообще, диспергирующий элемент бесщелевого спектрографа,  $L$  — цилиндрическую линзу, ось которой параллельна направлению спектра, а фокусное расстояние в 5—10 раз больше такового у объектива системы  $O$ .  $A$  и  $B$  — тонкие плоско-параллельные пластинки, которые могут быть прикреплены или взяты

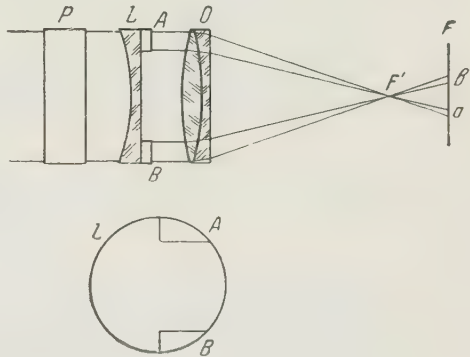


Рис. 1

в контакт к линзе  $L$  (но не приклеены!); их расположение на линзе показано внизу рис. 1. В  $F$  находится главный фокус объектива  $O$ , в  $F'$  — его совместный фокус с линзой  $L$ . В плоскости  $F$  мы получим расширенный спектр от звезды, причем свойства изображения в каждой полосе, параллельной длине спектра, определяются соответственной частью зрачка объектива; так, например, картина в  $a$  будет зависеть от части зрачка в  $A$ .

При расположении пластинок  $A$  и  $B$  как на рис. 1 и при соответствующем подборе их толщины мы получим в фокальной плоскости  $F$  расширенный спектр звезды, к которому сверху и снизу примыкают спектры, пересеченные рядом интерференционных полос Тальбота. Положение последних в спектре зависит только от толщины пластинок  $A$  и  $B$  и длины волны в соответствующей части спектра. Таким образом, эти линии вполне могут служить реперами для определения положения спектральных линий звезды, подобно спект-

рам сравнения в спектрографах со щелью. Можно вместо двух пластинок *A* и *B* взять одну, расположенную посередине зрачка. В этом случае интерференционные реперы будут расположены на средней полосе спектра. Тогда схема получается проще, но число точек сравнения становится меньше.

Схема полос Тальбота не является единственной для получения реперов. Можно было взять вместо пластинок *A* и *B* вдвое более длинные плоские параллельные пластинки с частично отражающими слоями, но в этом случае требования к точности изготовления пластинок в несколько раз выше, следовательно, изготовление их гораздо труднее, а потери света больше.

Может показаться, что многочисленность и плавное изменение ширины интерференционных полос сравнения может затруднить идентификацию реперов. Однако доплеровское смещение спектральных линий вообще значительно меньше расстояния между двумя реперами, а неравномерное распределение реперов по спектру (расстояние между полосами меньше в синей части спектра и больше в красной) легко позволяет их идентифицировать по способу, указанному ниже.

Для обработки спектрограмм с интерференционными реперами очень удобным является применение стереокомпаратора. Для этой цели делается два снимка: один с какой-нибудь звезды того же спектрального класса, как и исследуемая, но с хорошо известной лучевой скоростью, другой с исследуемой звездой. Оба снимка устанавливаются на стереокомпараторе, определяется смещение спектральных линий наведением на систему реперов ближайшую к какой-нибудь спектральной линии, а затем на эту линию. Все измерение сводится к двум отсчетам. Вообще смещение спектральных линий сразу выступает при рассматривании снимков в стереокомпараторе, если лучевая скорость имеет достаточную величину.

Метод является строго дифференциальным, так как около каждой спектральной линии имеется густой ряд реперов. Поэтому для измерения стереокомпаратором достаточно получить по одной спектрограмме звезды с известными лучевыми скоростями для каждого спектрального класса и затем употреблять их для всех дальнейших измерений. Небольшие изменения масштаба спектрограмм не будут влиять на точность измерения, так как места реперов не изменяются по отношению к прилегающим к ним спектральным линиям. Применение по этому способу стереокомпаратора для выявления звезд со значительной лучевой скоростью будет особенно полезно для снимков, полученных с объективной призмой, ввиду легкости обнаружения смещения спектральных линий.

На рис. 2 приведена часть спектрограммы Капеллы; на ней видны реперы по обеим сторонам спектра. Спектрограмма получена на 30-сантиметровом рефлекторе в Комарове.

Измерения на стереокомпараторе показали, что средняя ошибка наводки на полосы в  $1\frac{1}{2}$ —2 раза меньше, чем ошибка наводки на спектральные линии.

Главная астрономическая обсерватория  
Академии наук СССР

Поступило  
28 XI 1953

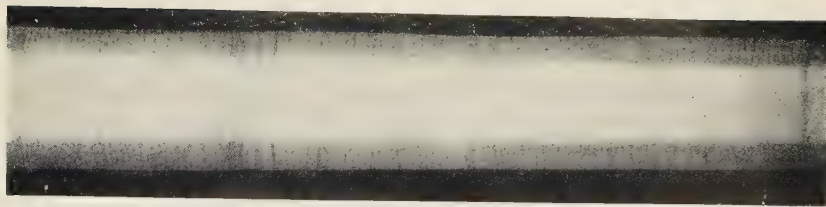


Рис. 2.

К статье Я. Е. Гегузина, стр. 1045

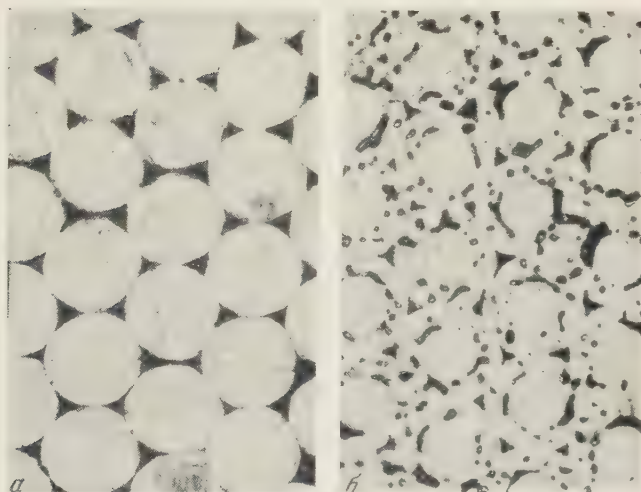


Рис. 1. После отжига по режиму  $T = 1020^\circ$ ,  $t = 20$  час.  
*а* — обычная проволока; *б* — проволока гальванического происхождения.  $100\times$

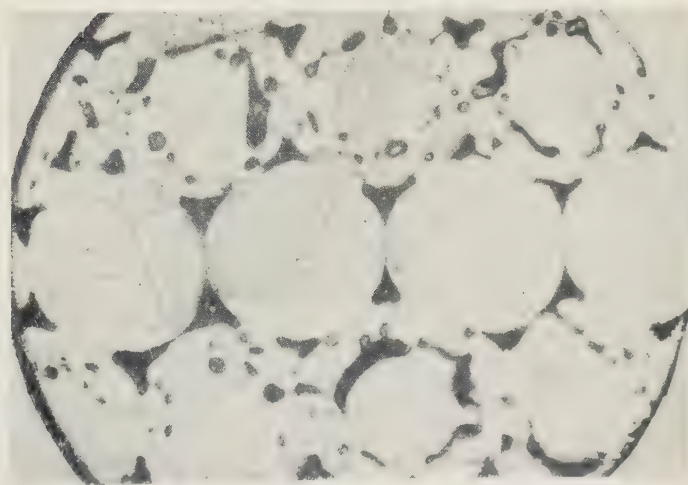


Рис. 2. Комбинированный образец после отжига по режиму  
 $T = 1020^\circ$ ,  $t = 20$  час.  $200\times$





Академик Н. Н. БОГОЛЮБОВ и В. Г. СОЛОВЬЕВ

# ОДНОМ ВАРИАЦИОННОМ ПРИНЦИПЕ В ПРОБЛЕМЕ МНОГИХ ТЕЛ

В <sup>(1)</sup> одним из авторов (Н. Н. Боголюбовым) был предложен новый вариационный принцип, являющийся обобщением известного метода В. А. Фока <sup>(2)</sup>. Рассмотрение нового вариационного принципа было продолжено С. В. Тяжиковым <sup>(4,7)</sup>. В настоящей работе проведем дальнейшие исследования вариационного принципа в проблеме многих тел: получим уравнения стационарности в явном виде и рассмотрим применение этого вариационного принципа к двум частным случаям.

Рассмотрим систему взаимодействующих ферми-частиц с гамильтонианом

$$H = \sum_{f, f'} E(f', f) a_f^\dagger a_{f'} + \frac{1}{2} \sum_{f_1, f_2, f'_1, f'_2} K(f'_2, f'_1; f_1, f_2) a_{f_1}^\dagger a_{f_2}^\dagger a_{f'_2} a_{f'_1}, \quad (1)$$

где  $E(f', f) = T(f', f) - \lambda \delta_{f, f'}$ ;  $\lambda$  — химический потенциал;  $f$  — совокупность индексов, характеризующих состояние одной частицы, а действительная функция  $K(f'_2, f'_1; f_1, f_2)$  обладает следующими свойствами:

$$K(f'_2, f'_1; f_1, f_2) = K(f_2, f_1, f'_1, f'_2) = K(f'_1, f'_2; f_2, f_1). \quad (2)$$

Проведем каноническое преобразование ферми-амплитуд

$$a_f = \sum_v \{u_{fv} \alpha_v + v_{fv} \alpha_v^\dagger\}; \quad (3)$$

для того чтобы оно не нарушало коммутационных свойств их, необходимо, чтобы выполнялись условия:

$$\begin{aligned} \xi_{f, f'} &\equiv \sum_v \{u_{fv} u_{f'v}^* + v_{fv} v_{f'v}^*\} - \delta_{f, f'} = 0, \\ \eta_{f, f'} &\equiv \sum_v \{u_{fv} v_{f'v} + v_{fv} u_{f'v}\} = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Определим новое вакуумное состояние  $C_0$

$$\alpha_v C_0 = 0$$

найдем среднее значение  $H$  по этому состоянию, а именно

$$\begin{aligned} \bar{H} &= \sum_{f, f'} E(f', f) F(f, f') + \\ &+ \sum_{f_1, f_2, f'_1, f'_2} K(f'_2, f'_1; f_1, f_2) \left\{ F(f_1, f'_1) F(f_2, f'_2) + \frac{1}{2} \Phi^*(f_1, f_2) \Phi(f'_1, f'_2) \right\}, \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$F(f, f') = \sum_v v_{fv}^* v_{f'v}; \quad \Phi(f, f') = \sum_v u_{fv} v_{f'v}. \quad (6)$$

Определим  $u$  и  $v$  из условия минимума  $\bar{H}$  при наличии дополнительных условий (4):

$$\delta \left\{ \bar{H}(u, v) + \sum_{f_1, f_2} [\lambda(f_2, f_1) \xi_{f_1, f_2} + \mu^*(f_2, f_1) \eta_{f_1, f_2} + \mu(f_2, f_1) \eta_{f_1, f_2}^*] \right\} = 0; \quad (1)$$

здесь  $\lambda(f', f)$ ,  $\mu(f', f)$  — множители Лагранжа. Рассматривая вариации  $\delta u$ ,  $\delta v$ ,  $\delta u^*$ ,  $\delta v^*$  как независимые, находим

$$\frac{\delta \bar{H}}{\delta u_{f\omega}^*} + \sum_{f''} \{ \lambda(f, f'') u_{f''\omega} + \mu(f, f'') v_{f''\omega}^* + \mu(f'', f) v_{f''\omega}^* \} = 0,$$

$$\frac{\delta \bar{H}}{\delta v_{f\omega}^*} + \sum_{f''} \{ \lambda(f, f'') v_{f''\omega} + \mu(f, f'') u_{f''\omega}^* + \mu(f'', f) u_{f''\omega}^* \} = 0$$

и два уравнения, комплексно-сопряженных к этим. После преобразования получим

$$A(f, f') \equiv \sum_{\omega} \left\{ v_{f'\omega} \frac{\delta \bar{H}}{\delta u_{f\omega}^*} + u_{f'\omega} \frac{\delta \bar{H}}{\delta v_{f\omega}^*} \right\} + \mu(f, f') + \mu(f', f) = 0,$$

$$B(f, f') \equiv \sum_{\omega} \left\{ u_{f'\omega}^* \frac{\delta \bar{H}}{\delta u_{f\omega}^*} + v_{f'\omega}^* \frac{\delta \bar{H}}{\delta v_{f\omega}^*} \right\} + \lambda(f, f') = 0.$$

Исключим множители Лагранжа и находим уравнения

$$\mathfrak{A}(f, f') \equiv A(f, f') - A(f', f) = 0,$$

$$\mathfrak{B}(f, f') \equiv B(f, f') - B^*(f', f) = 0,$$

которые имеют следующий явный вид:

$$\begin{aligned} \mathfrak{A}(f, f') &= \sum_{f''} \{ \Phi(f, f'') \xi(f'', f') - \xi(f, f'') \Phi(f'', f') \} - \\ &- \sum_{f_1, f_2, f} \{ K(f_2, f_1; f, f'') \Phi(f_1, f_2) F(f'', f') - K(f_2, f_1; f', f'') \Phi(f_1, f_2) F(f'', f) \} - \\ &+ \sum_{f_1, f_2} K(f_2, f_1; f, f') \Phi(f_1, f_2) = 0, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \mathfrak{B}(f, f') &= \sum_{f''} \{ F(f, f'') \xi(f'', f') - \xi(f, f'') F(f'', f') \} + \\ &+ \sum_{f_1, f_2, f''} \{ K(f_2, f_1; f', f'') \Phi(f_1, f_2) \Phi^*(f, f'') - K(f_2, f_1; f, f'') \Phi^*(f_1, f_2) \Phi(f', f'') \} = 0 \end{aligned} \quad (12)$$

где

$$\xi(f, f') = E(f, f') + 2 \sum_{f_1, f_2} K(f_2, f; f', f_1) F(f_1, f_2). \quad (13)$$

(11) и (12) совпадают с уравнениями, полученными в (3, 4).

Следует заметить, что функции  $\mathfrak{A}(f, f')$  и  $\mathfrak{B}(f, f')$  связаны между собой соотношением

$$\sum_{f, f'} \{ v_{f\nu}^* u_{f'\nu}^* \mathfrak{A}(f, f') + u_{f\nu} v_{f'\nu} \mathfrak{A}^*(f', f) \} + \sum_{f, f'} \{ u_{f\nu} u_{f'\nu}^* - v_{f\nu}^* v_{f'\nu} \} \mathfrak{B}(f, f') = 0. \quad (14)$$

Поэтому, если  $\mathfrak{A}(f, f') = 0$ , то из (14) следует, что  $\mathfrak{B}(f, f') = 0$ , и можно рассматривать только одно из уравнений (11), (12). Как показано в (3, 4)



функции  $F(f, f')$  и  $\Phi(f, f')$  связаны между собой следующим образом:

$$F(f, f') = \sum_{f''} \{ \Phi^*(f'', f) \Phi(f'', f') + F(f, f'') F(f'', f') \},$$

$$\sum_{f''} \{ \Phi(f, f'') F(f'', f') + \Phi(f', f'') F(f'', f) \} = 0. \quad (15)$$

Эти соотношения легко доказать непосредственной подстановкой выражений  $\Phi(f, f')$  и  $F(f, f')$ , если воспользоваться условиями (4) и связанными с ними условиями

$$\sum_f \{ u_{f\omega}^* u_{fv} + v_{fv}^* v_{f\omega} \} = \delta_{\omega v},$$

$$\sum_f \{ v_{f\omega}^* u_{fv} + v_{fv}^* u_{f\omega} \} = 0. \quad (16)$$

Таким образом, вместо функций  $u$  и  $v$  можно работать с функциями  $\Phi$  и  $F$ , причем, если выполняются условия (15), то  $F$  и  $\Phi$  выражаются через  $u$  и  $v$  формулами (6).

Рассмотрим применение нового вариационного принципа в проблеме многих тел к двум частным случаям.

Первый случай. Выберем  $v_{fv} = v_f \delta(f - v)$ ,  $u_{fv} = u_f \delta(f + v)$ , причем  $u_{-f} = u_f$ ,  $v_{-f} = -v_f$ ; тогда  $a_f = u_f \alpha_{-f} + v_f \alpha_f^+$ ,  $F(f, f') = \delta(f - f') v_f^2$ ,  $\Phi(f, f') = -\delta(f + f') u_f v_f$ .

В этом случае уравнение (11) принимает вид

$$\xi(f, f) u_f v_f + (u_f^2 - v_f^2) \sum_{f'=0} K(-f', f'; f, -f) u_{f'} v_{f'} = 0, \quad (17)$$

причем

$$\xi(f, f) = E(f, f) - 2 \sum_{f'=0} \{ K(f', f; f', f) + K(-f', f; -f', f) \} v_{f'}^2. \quad (18)$$

Если  $f = (k, \sigma)$ , где  $k$  — импульс, а  $\sigma$  — спин частицы, то (17) совпадает с уравнением компенсации «опасных» диаграмм в теории сверхпроводимости <sup>(5)</sup>, а если  $f$  является квантовым числом проекции момента на ось симметрии ядра, то (17) переходит в уравнение <sup>(6)</sup>, учитывающее взаимодействия нуклонов, находящихся на внешней оболочке тяжелого ядра.

Второй случай. Выберем  $f = (r, \sigma)$ , где  $r$  — радиус-вектор частицы, а функции  $K(f'_2, f'_1; f_1, f_2)$ ,  $E(f', f)$  возьмем в виде

$$\frac{1}{2} U(r_1 - r_2; \sigma_1, \sigma_2) \{ \delta_{\sigma_1 \sigma_1'} \delta_{\sigma_2 \sigma_2'} \delta(r_1 - r_1') \delta(r_2 - r_2') - \delta_{\sigma_1 \sigma_2'} \delta_{\sigma_2 \sigma_1'} \delta(r_1 - r_2') \delta(r_2 - r_1') \},$$

$$E(r) \delta_{\sigma \sigma'} \delta(r - r') = \{ T(r) - \lambda \} \delta_{\sigma \sigma'} \delta(r - r').$$

В этом случае

$$\bar{H} = \sum_{r, \sigma} \{ T(r) - \lambda \} F(r, \sigma; r, \sigma) +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2} U(r_1 - r_2; \sigma_1, \sigma_2) \{ F(r_1, \sigma_1; r_1, \sigma_1) F(r_2, \sigma_2; r_2, \sigma_2) -$$

$$- F(r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2) F(r_2, \sigma_2; r_1, \sigma_1) + \Phi^*(r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2) \Phi(r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2) \}, \quad (19)$$

а уравнение (11) получим в следующем виде:

$$\begin{aligned} & \left\{ E(r_1) + E(r_2) + \sum_{r', \sigma'} U(r_1 - r'; \sigma_1, \sigma') F(r', \sigma'; r', \sigma') + \right. \\ & + \sum_{r', \sigma'} U(r_2 - r'; \sigma_2, \sigma') F(r', \sigma'; r', \sigma') + U(r_1 - r_2; \sigma_1, \sigma_2) \left. \right\} \Phi(r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2) \\ & + \sum_{r', \sigma'} \{ U(r_1 - r'; \sigma_1, \sigma') F(r', \sigma'; r_1, \sigma_1) \Phi(r_2, \sigma_2; r', \sigma') + \\ & + U(r_2 - r'; \sigma_2, \sigma') F(r', \sigma'; r_2, \sigma_2) \Phi(r', \sigma'; r_1, \sigma_1) \} - \\ & - \sum_{r', \sigma'} \{ U(r_1 - r'; \sigma_1, \sigma') F(r', \sigma'; r_2, \sigma_2) \Phi(r', \sigma'; r_1, \sigma_1) + \\ & + U(r_2 - r'; \sigma_2, \sigma') F(r', \sigma'; r_1, \sigma_1) \Phi(r_2, \sigma_2; r', \sigma') \} = 0, \end{aligned} \quad (20)$$

которое запишем в символическом виде

$$\begin{aligned} & \{E_1 + E_2 + V_1 + V_2\} \Phi_{12} + \sum_k \{ \varepsilon_{1k} \Phi_{2k} + \varepsilon_{2k} \Phi_{k1} \} + \\ & + Z_{12} - \sum_k \{ Z_{2k} F_{k1} + Z_{k1} F_{k2} \} = 0. \end{aligned} \quad (21)$$

Здесь  $V_i = \sum_k U(r_i - r'; \sigma_i, \sigma') F(r', \sigma'; r', \sigma')$  — потенциал, создаваемый всеми частицами в точке  $r_i$ ;  $\varepsilon_{ik} = U(r_i - r_k; \sigma_i, \sigma_k) F(r_k, \sigma_k; r_i, \sigma_i)$  — добавка к кинетической энергии  $i$ -частицы, член

$$Z_{12} = U(r_1 - r_2; \sigma_1, \sigma_2) \Phi(r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2)$$

описывает взаимодействие двух частиц, а выражение  $-\sum_k \{ Z_{2k} F_{k1} + Z_{k1} F_{k2} \}$  учитывает влияние остальных частиц, распределенных с плотностью  $F(r, \sigma; r, \sigma)$ .

Объединенный институт  
ядерных исследований

Поступило  
1 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Н. Боголюбов, ДАН, 119, 244 (1958). <sup>2</sup> В. А. Фок, Zs. f. Phys. 61, 126 (1930). <sup>3</sup> Н. Н. Боголюбов, Усп. физ. наук, 67, в. 4 (1959) (в печати). <sup>4</sup> С. В. Тябликов, Докл. высш. школы, № 3 (1958). <sup>5</sup> Н. Н. Боголюбов, В. В. Толмачев, Д. В. Ширков, Новый метод в теории сверхпроводимости, Изд. АН СССР, 1958. <sup>6</sup> В. Г. Соловьев, ДАН, 123, № 4 (1958); Nuclear Phys. (в печати). <sup>7</sup> С. В. Тябликов, ДАН, 121, 250 (1958).

В. Л. БОНЧ-БРУЕВИЧ и В. Б. ГЛАСКО

# ОБ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ СПЕКТРЕ ЭЛЕКТРОНОВ В НЕИДЕАЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ МЕТАЛЛА

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 31 X 1958)

Задача о влиянии структурных микродефектов на энергетический спектр металла существенна в ряде вопросов физики твердого тела. В частности, она составляет квантовомеханическую основу теории химической адсорбции на металле; она же, как мы увидим, играет важную роль в теории примесного рассеяния. Заметим, что для решения указанной задачи, по-видимому, необходимо существенно динамическое рассмотрение. Действительно, по смыслу дела нас интересует здесь именно изменение энергии системы электронов (и электронной плотности) при появлении дефекта в идеальной решетке.

Будем для конкретности рассматривать дефекты типа внедренных в решетку водородоподобных атомов (все качественные результаты немедленно переносятся и на более сложный случай). Тогда задача сводится к исследованию изменения энергии и электронной плотности при добавлении в систему одного электрона с сохранением условия нейтральности. Как известно<sup>(1,2)</sup>, решение этой задачи немедленно получается, коль скоро известна «одночастичная» фермиевская функция Грина для данной системы  $G(x, y)$  ( $x, y$  — 4-точки,  $x = \{x_0, \mathbf{x}\}$ ). Именно, «одночастичная» матрица плотности в основном состоянии  $R(x, y; t)$  (нормированная как в<sup>(3)</sup>) связана с функцией Грина соотношением.

$$R(x, y; t) = \frac{i}{N} \lim_{\substack{x_0 \rightarrow y_0 = t \\ x_0 < y_0}} G(x, y) \quad (1)$$

( $N$  — полное число электронов в системе), а частоты  $\omega$ , фигурирующие в спектральном разложении функции  $G(x, y)$ , непосредственно дают интересующие нас изменения энергии. Как показано в<sup>(4, 5)</sup>, в рамках улучшенной теории возмущений эти частоты суть собственные значения уравнения (мы ограничиваемся кулоновским взаимодействием и статическим внешним полем).

$$W_0(-i\hbar\nabla_x) \chi(\mathbf{x}) + \int d\mathbf{x}' m(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \chi(\mathbf{x}') + e\Phi(\mathbf{x}) \chi(\mathbf{x}) = \hbar\omega \chi(\mathbf{x}). \quad (2)$$

Здесь  $\Phi(\mathbf{x})$  — экранированный потенциал (непериодического) поля, связанного со структурным дефектом; функция  $m(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$  (не зависящая от  $\omega$ ) есть массовый оператор в координатном представлении, а дифференциальный оператор  $W_0(-i\hbar\nabla)$  получается из решения вспомогательной задачи об одном электроны в идеальной периодической решетке (с учетом лишь нейтральности системы в целом). Собственные значения последней задачи  $W_0(\mathbf{p})$  ( $\mathbf{p}$  — квазиимпульс) после замены  $\mathbf{p} \rightarrow -i\hbar\nabla$  дают искомый оператор\*. При этом следует иметь в виду, что, в зависимости от постановки задачи,  $W_0(\mathbf{p})$  может содержать еще константу, связанную с энергией примесного атома вдали от металла (так, например, обстоит дело в случае химической адсорбции). Функция Грина  $G(x, y)$  строится обычным образом из функций

\* Заметим, что если во вспомогательной задаче зоны  $r$ -кратно вырождены, то функция  $\chi$  представляет собой  $r$ -мерный вектор, а функции  $W_0, m$  — соответствующие матрицы<sup>(6)</sup>.



$\chi(\mathbf{x})e^{-i\omega\mathbf{x}_0}$ . Таким образом, матрица  $R$  есть билинейная форма по  $\chi, \bar{\chi}$ , в частности, величина  $|\chi(\mathbf{x})|^2$  определяет среднюю электронную плотность в точке  $\mathbf{x}$ .

В связи с уравнением (2) следует сделать три замечания.

Во-первых, оно получается при последовательном решении многоэлектронной задачи без (обычно обязательного) предположения о малости безразмерной константы связи  $e^2/\hbar v_F$  по сравнению с единицей ( $v_F$  — скорость на поверхности Ферми).

Во-вторых, хотя уравнение (2) и совпадает формально с некоторым одноэлектронным уравнением Шредингера, фактически оно описывает многоэлектронную систему, и собственные значения  $\hbar\omega$  отнюдь не имеют смысла каких-либо «одноэлектронных» энергий.

В-третьих, явное вычисление функций  $W_0$  и  $m$  (весьма затруднительное) фактически не является необходимым. Действительно, разумная постановка задачи состоит, как нам кажется, в вычислении эффектов, связанных с наличием дефекта структуры, при известном фермиевском спектре электронов в идеальной решетке. Этот спектр дается выражением

$$W(\mathbf{p}) = W_0(\mathbf{p}) + \int d\mathbf{x} m(\mathbf{x}) e^{\frac{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}}{\hbar}}$$

и может быть экспериментально определен, например, из опытов по гальваномагнитным эффектам (7), эффекту де Гааза—ван Альфена (8) и циклотронному резонансу. Соответственно, в уравнении (2) первые два слагаемых заменяются одним,  $W(-i\hbar\nabla)\chi(\mathbf{x})$ .

Выражение для потенциала  $\Phi(\mathbf{x})$  было получено в (4) и (5) и имеет довольно сложный вид (лишь асимптотически на больших расстояниях от дефекта переходящий в обычную экспоненту). Для нас пока достаточно знать только то, что этот потенциал экранирован с «радиусом экранирования»  $r_0 \sim 10^{-8}$  см. Как известно, при этом в зависимости от параметров задачи могут осуществляться два случая: а) уравнение (2) имеет как дискретный, так и непрерывный спектр; б) уравнение (2) имеет только непрерывный спектр. Очевидно, функции, принадлежащие непрерывному спектру, описывают состояния, в которых электрон примесного атома делокализуется, попадая в общий коллектив свободных зарядов в металле. С другой стороны, функции дискретного спектра описывают состояния с электронной плотностью, повышенной вблизи примесного иона. Эти состояния (если они существуют) энергетически выгоднее уровней непрерывного спектра. Они представляют собой аналог локальных уровней одноэлектронной теории полупроводников.

Таким образом, все металлы по отношению к данному типу примесей (или иных микродефектов структуры), а также все примеси по отношению к данному металлу можно разделить на два класса соответственно наличию или отсутствию «локальных уровней». В первом случае внедренные (или адсорбированные на поверхности) примеси в основном состоянии нейтральны, во втором ионизованы. Заметим, что при комнатной температуре, когда электрическое сопротивление металла обусловлено в основном рассеянием на решетке, внедрение примеси, не создающей локальных уровней, ведет не к понижению, а к небольшому повышению электропроводности (из-за увеличения числа носителей тока). По-видимому, этот эффект может представлять известный интерес в связи с электропроводностью сплавов, когда роль примеси играют нерегулярно расположенные атомы одной из компонент. Подчеркнем, что указанное деление на классы, определяемое параметрами задачи, отнюдь не является абсолютным. При изменении концентрации электронов в металле возможен переход системы из одного класса в другой. Наблюдательно такой переход мог бы проявиться в резком изменении теплоты адсорбции при изменении, например, атомного состава сплава адсорбента (или, если речь идет о примеси, внедренной в решетку, в изменении влияния примеси на электропроводность).

Естественно, изложенные качественные соображения приобретут должную убедительность лишь если мы убедимся, хотя бы на простейшем примере

критические значения параметров задачи лежат в разумной области. Для этой цели уравнение (2) было численно решено на вычислительной машине «Стрела» вычислительного центра МГУ в предположениях, что\*:

$$W_0 = \frac{p^2}{2m_0}, \quad W = \frac{p^2}{2m}, \quad \Phi(x) = -\frac{g^2}{r} e^{-\alpha r} \cos \alpha r; \quad (3)$$

$$g^2 = \frac{2e^2}{\hbar v_F}, \quad \alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{2g^2}{3\pi^2} \beta \right)^{1/4}, \quad \beta = \frac{m_0}{m} < 1, \quad r = |x| \quad (4)$$

за единицы измерения приняты  $\hbar$ ,  $2m$  и  $W_F$  — энергия Ферми. Величину в принципе можно вычислить методами (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>), но удобнее рассматривать ее как параметр задачи. С математической точки зрения мы имеем здесь дело с задачей о собственных значениях, зависящей от двух параметров. Численно-аналитическим путем была определена область существования собственных значений и установлено их число. В табл. 1 и 2 приведены крити-

Таблица 1

Критические значения $g^2$				
$\beta$	0	0,05	0,1	0,25
$g_c^2$	0,0000	$0,368 \pm 0,0^21$	$0,4635 \pm 0,0^225$	$0,6325 \pm 0,0^225$
$\beta$	0,5	0,7	1,0	
$g_c^2$	$0,7935 \pm 0,0^215$	$0,9975 \pm 0,0^289$	$1,0025 \pm 0,0^225$	

Таблица 2

Первые собственные значения						
$\beta = 0,1$						
$g^2$	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5
$\lambda$	0,0692	0,0468	0,0287	0,0149	0,00547	0,000468
$\beta = 0,5$						
$g^2$	1	0,97	0,94	0,9	0,87	0,8
$\lambda$	0,01290	0,00970	0,00690	0,00384	0,00206	0,000808
						0,0000136
$\beta = 0,7$						
$g^2$	1	0,98	0,95	0,93	0,92	0,9
$\lambda$	0,000429	0,002990	0,001425	0,000675	0,000398	0,0000549

ческие значения константы связи  $g_c^2$  при различных  $\beta$  (дискретный спектр существует при  $g^2 > g_c^2$ ), а также первые собственные значения  $\lambda = -\hbar\omega/W_F$  при различных  $g^2$  и  $\beta$  (высших собственных значений в этой области параметров, как можно показать, вообще не существует)\*\*.

Авторы весьма признательны Ф. Ф. Волькенштейну, С. З. Рогинскому и А. Н. Тихонову за обсуждение работы.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
12 VIII 1958.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Л. Бонч-Бруевич, ЖЭТФ, 30, 342 (1956). <sup>2</sup> В. Л. Бонч-Бруевич, ЖЭТФ, 31, 522 (1956). <sup>3</sup> Н. Н. Боголюбов, Лекції з квантової статистики, Київ, 1949. <sup>4</sup> В. Л. Бонч-Бруевич, Физ. мет. и металловед., 6, в. 4 (1958). <sup>5</sup> В. Л. Бонч-Бруевич, Физ. мет. и металловед., 6, в. 5 (1958). <sup>6</sup> J. M. Luttinger, W. Kohn, Phys. Rev., 97, № 4, 869 (1955). <sup>7</sup> И. М. Лифшиц, М. Я. Азбель, М. И. Каганов, ЖЭТФ, 31, 653 (1956). <sup>8</sup> И. М. Лифшиц, А. М. Косевич, ДАН, 96, 363 (1954).

\* Потенциал вида (3) получается в качестве одной из аппроксимаций общих формул (<sup>4</sup>).

\*\* Заметим, что, как ясно иллюстрируется данным примером, электронные счетные машины можно использовать не только для «чистых» вычислений, но и для решения задач проблемного характера.

Член-корреспондент АН СССР Л. М. БРЕХОВСКИХ

# О ЗАТУХАНИИ РЭЛЕЕВСКИХ ВОЛН ПРИ РАСПРОСТРАНЕНИИ ВДОЛЬ НЕРОВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ \*

Поверхностная рэлеевская волна при распространении вдоль неровной поверхности затухает вследствие рассеяния на неровностях. В данной работе кратко излагаются результаты вычисления коэффициента затухания. Кроме сейсмологии, эти результаты представляют интерес в акустике, где применяются ультразвуковые рэлеевские волны.

1. В случае плоской границы мы имеем для потенциалов волны Релея (фактор  $e^{-i\omega t}$  подразумевается)

$$\varphi = Ae^{ipx_1 - \alpha x_3}, \quad \psi = Be^{ipx_1 - \beta x_3}, \quad (1)$$

где  $\alpha^2 = p^2 - k^2$ ,  $\beta^2 = p^2 - \kappa^2$ ,  $k^2 = \frac{\rho\omega^2}{\lambda + 2\mu}$ ,  $\kappa^2 = \frac{\rho\omega^2}{\mu}$ . При этом мы используем прямоугольную систему координат  $x_1, x_2, x_3$ .

Граничные условия на свободной поверхности  $x_3 = 0$  дают связь между амплитудами  $A$  и  $B$

$$2ip\beta B = (2p^2 - \kappa^2) A \quad (2)$$

и уравнение для определения  $p$ , а следовательно, и скорости рэлеевских волн:

$$(2p^2 - \kappa^2)^2 - 4p^2\alpha\beta = 0. \quad (3)$$

Уравнение неровной поверхности зададим в виде  $X_3 = \zeta(x_1, x_2)$ . Предполагается, что твердое тело занимает полупространство  $x_3 > X_3$ .

Будем предполагать, что: а) глубина неровностей мала по сравнению с длиной волны Релея, б) малы наклоны поверхности. В этом случае поставленную задачу удобно решать методом последовательных приближений, считая, что в нулевом приближении распространяется незатухающая поверхностная волна вдоль плоской границы.

Введем в каждой точке неровной поверхности местную систему координат  $x'_1, x'_2$  и  $x'_3$  так, чтобы ось  $x'_3$  была направлена вдоль внутренней нормали к поверхности, а направления осей  $x'_1$  и  $x'_2$  были близки к направлениям осей  $x_1$  и  $x_3$ . В формуле преобразования координат  $x'_i = \alpha_{ik}x_k$  коэффициенты  $\alpha_{11}, \alpha_{22}, \alpha_{33}$  можно принять равными 1, коэффициенты же  $\alpha_{ik}$  ( $i \neq k$ ) будут иметь первый порядок малости.

Используя обычные обозначения для тензора напряжений <sup>(1)</sup>, запишем условие исчезновения напряжений на неровной границе

$$\sigma'_{3i} = \alpha_{3m}\alpha_{in}\sigma_{mn} = 0, \quad i = 1, 2, 3. \quad (4)$$

Разлагая это равенство в ряд по степеням  $\zeta$ , получаем с точностью до малых первого порядка

$$\sigma_{33}(0) = -\left(\frac{\partial\sigma_{33}^0}{\partial x_3}\right)_{x_3=0} \zeta. \quad (5)$$

\* Работа в полном виде будет опубликована в Акустическом журнале.



Индекс 0 сверху означает нулевое приближение. Аналогично при  $i = 1$  и  $= 2$  получаем

$$\sigma_{31}(0) = -\left(\frac{\partial \sigma_{31}^0}{\partial x_3}\right)_{z=0} \zeta - (\sigma_{11}^0)_{z=0} \frac{\partial \zeta}{\partial x_1}, \quad \sigma_{32}(0) = -(\sigma_{22}^0)_{z=0} \frac{\partial \zeta}{\partial x_2}. \quad (6)$$

Таким образом, если в нулевом приближении напряжения  $\sigma_{3i}(0)$  исчезали, то в первом приближении мы имеем в этой плоскости напряжения, порядок малости которых совпадает с порядком  $\zeta$ . Эти дополнительные малые напряжения будут вызывать рассеянные волны, которыми и обуславливается затухание рэлеевских волн\*.

2. Допустим, что функция  $\zeta(x_1, x_2)$  может быть представлена в виде двойного ряда Фурье

$$\zeta = \sum_{m, n=-\infty}^{+\infty} \zeta_{mn} e^{i(mg_1 x_1 + ng_2 x_2)}. \quad (7)$$

Используя (5) и (6), получаем для напряжений первого порядка в плоскости  $x_3 = 0$

$$\sigma_{3i} = \sum_{m, n} \sigma_{3i}^{mn}, \quad \sigma_{3i}^{mn} \equiv \rho \omega^2 P_{3i}^{mn} e^{i(p+mg_1)x_1 + i ng_2 x_2}, \quad (8)$$

где

$$P_{31}^{mn} = i \left[ \frac{x}{2Vs} (1 + 4sq - 4s) + 2g_1(1 - q) \right] A \zeta_{mn}, \quad P_{32}^{mn} = i(1 - 2q) ng_2 A \zeta_{mn}, \\ P_{33}^{mn} = \frac{A(2s - 1)x \zeta_{mn}}{4sVs - 1}, \quad s \equiv \left(\frac{p}{x}\right)^2, \quad q \equiv \left(\frac{k}{x}\right)^2. \quad (9)$$

Каждой паре чисел  $mn$  будут соответствовать свои рассеянные волны, скалярный и векторный потенциалы которых запишутся:

$$\varphi_{nm} = A_{mn} e^{i(p_m x_1 + p_n x_2 + \mu_{mn} x_3)}, \quad \vec{\phi}_{mn} = \mathbf{B}_{mn} e^{i(p_m x_1 + p_n x_2 + \nu_{mn} x_3)}, \quad (10) \\ p_m = p + mg_1, \quad p_n = ng_2, \quad \mu_{mn} = \sqrt{k^2 - p_m^2 - p_n^2}, \quad \nu_{mn} = \sqrt{x^2 - p_m^2 - p_n^2}.$$

Постоянные  $A_{mn}$  и  $\mathbf{B}_{mn}$  можно найти, потребовав, чтобы система напряжений, даваемая волнами (10) в плоскости  $x_3 = 0$ , совпадала с системой напряжений (8):

$$\Delta_{mn} A_{mn} = 2 \sqrt{s_{mn}(1 - s_{mn})} (P_{31}^{mn} \cos \chi_{mn} + P_{32}^{mn} \sin \chi_{mn}) + P_{33}^{mn} (1 - 2s_{mn}), \\ B_{mn1} = -\frac{P_{32}^{mn}}{\sqrt{s_{mn}(1 - q)}}, \quad \Delta_{mn} B_{mn2} = 2 \sqrt{s_{mn}(q - s_{mn})} P_{33}^{mn} + \\ + (P_{31}^{mn} \cos \chi_{mn} + P_{32}^{mn} \sin \chi_{mn}) (2s_{mn} - 1), \quad (11)$$

где  $-\Delta_{mn} = 4s_{mn} \sqrt{1 - s_{mn}} \sqrt{q - s_{mn}} + (2s_{mn} - 1)^2$ ,  $s_{mn} \equiv \frac{1}{x} \sqrt{p_m^2 + p_n^2}$ ,

$$\chi_{mn} = \arctg \frac{p_n}{p_m}.$$

В случае, если продольная или поперечная волна в (10) окажется поверхностной ( $\mu_{mn}$  или  $\nu_{mn}$  мнимо),  $\sqrt{q - s_{mn}}$  и  $\sqrt{1 - s_{mn}}$  должны быть заменены соответственно на  $i \sqrt{s_{mn} - q}$  и  $i \sqrt{s_{mn} - 1}$ .

3. Для определения коэффициента затухания рэлеевской волны необходимо рассчитать энергию, уносимую от границы рассеянными волнами, и сопоставить ее с энергией основной волны.

\* Метод приближенного переноса граничных условий с неровной поверхности на плоскость сформулирован Е. Фейнбергом<sup>(2)</sup> при решении ряда задач для электромагнитных волн, затем использовался М. А. Исаковичем<sup>(3)</sup> в акустике.

Предположим, что затухание рэлеевской волны, вызванное рассеянием, достаточно мало, так что на некотором отрезке  $l$  в направлении распространения волны, большом по сравнению с длиной волны и содержащем большое число неровностей, изменение амплитуды основной волны сравнительно мало. В этом случае можно ввести понятие о «парциальном коэффициенте затухания», обусловленном уходом энергии в рассеянную волну номера  $m$ .

В простейшем случае одномерной неровности мы получаем для парциального коэффициента затухания  $\delta_m$

$$\frac{1}{\kappa} \delta_m = \frac{2(s-1)V\overline{s(s-q)} \left[ \frac{u_m}{\kappa} \left| \frac{A_m}{A} \right|^2 + \frac{v_m}{\kappa} \left| \frac{B_m}{A} \right|^2 \right]}{4s^2 - 3sq - 3s + 2q - 2(2s-1)V\overline{(s-1)(s-q)}}, \quad (12)$$

где

$$\left| \frac{A_m}{A} \right|^2 = \left\{ 4s_m(1-s_m) \left[ \frac{1}{2V\overline{s}} (1+4sq-4s) + 2mg(1-q) \right]^2 + \frac{(1-2s_m)^2(2s-1)^2}{16s^2(s-1)} \right\} \frac{(\kappa\zeta_m)^2}{|\Delta_m|^2}, \quad (13)$$

$$\left| \frac{B_m}{A} \right|^2 = \left\{ s_m(q-s_m) \frac{(2s-1)^2}{4s^2(s-1)} + (2s_m-1)^2 \left[ \frac{1}{2V\overline{s}} (1+4sq-4s) + 2mg(1-q) \right]^2 \right\} \frac{(\kappa\zeta_m)^2}{|\Delta_m|^2}, \quad (14)$$

$$-\Delta_m = 4s_m V\overline{(1-s_m)(q-s_m)} + (2s_m-1)^2,$$

$$s_m = \left( \frac{p_m}{\kappa} \right)^2 = \left( \frac{p+mg}{\kappa} \right)^2, \quad \frac{u_m}{\kappa} = \sqrt{q-s_m}, \quad \frac{v_m}{\kappa} = \sqrt{1-s_m}. \quad (15)$$

Приведенные формулы относились к случаю  $s_m < 1$ ,  $s_m < q$  — это означает, что как продольная, так и поперечная рассеянные волны номера  $m$  имеют вид бегущих от границы волн. Если  $s_m < 1$ , но  $s_m > q$  (продольная рассеянная волна становится поверхностной), то соответствующие формулы будут:

$$\frac{1}{\kappa} \delta_m = \frac{2(s-1)V\overline{s(s-q)}(1-s_m)}{4s^2 - 3sq - 3s + 2q - 2(2s-1)V\overline{(s-1)(s-q)}} \left| \frac{B_m}{A} \right|^2, \\ \left| \frac{B_m}{A} \right|^2 = \left\{ \frac{V\overline{s_m(s_m-q)}(2s-1)}{2sV\overline{s-1}} + (2s_m-1) \left[ \frac{1}{2V\overline{s}} (1+4sq-4s) + 2mg(1-q) \right]^2 \right\} \frac{(\kappa\zeta_m)^2}{|\Delta_m|^2}, \quad (16)$$

$$|\Delta_m|^2 = 16s_m^2(1-s_m)(s_m-q) + (2s_m-1)^4.$$

Результирующий коэффициент затухания  $\delta$  будет суммой парциальных, а амплитуда волны Рэлея будет убывать по закону

$$A = A_0 e^{-1/2 \delta x_1}.$$

На рис. 1 графически изображены результаты расчета коэффициента затухания для случаев земной коры, стали и алюминия при параметрах, приведенных в табл. 1.

Для расчетов выбран случай косинусоидальной неровности:  $\zeta = \zeta_0 \cos gx$ . По оси абсцисс на рис. 1 отложена величина  $h \equiv g/\kappa = \lambda_t/\Lambda$  — отношение длины сдвиговой волны к пространственному периоду неровности, по оси ординат — величина  $\gamma$ , связанная с коэффициентом затухания  $\delta$  формулой  $\delta/\kappa = (\kappa\zeta_0)^2 \gamma$ .

Каждая из трех кривых имеет острые максимумы при значениях  $h$ , соответствующих равенству  $s_{-1} = (\sqrt{s} - h)^2 = q$ . При этих значениях  $h$  продольная рассеянная волна распространяется вдоль плоскости  $x_3 = 0$ . Левый пик

Таблица 1

	Скорость продольных волн $c_l, 10^{-6} \frac{\text{см}}{\text{сек}}$	Скорость сдвиговых волн $c_t, \frac{\text{м}}{\text{сек}} \cdot 10^5$	$s$	$q$	$h_{\min}$
Земная кора	5,4	3,3	1,204	0,3734	0,0974
Сталь	5,0	3,84	1,450	0,5895	0,2043
Алюминий	5,1	2,96	1,185	0,3376	0,0887

(меньшие значения  $h$ ) соответствует рассеянной продольной волне, распространяющейся в том же направлении, что и первичная рэлеевская волна; правый, более высокий пик соответствует продольной волне, распространяющейся в обратном направлении. Резкое возрастание рассеяния при этих значениях  $h$  обусловлено оттоком энергии от границы в рассеянную поперечную волну.

При  $h < h_{\min}$  (см. табл. 1) затухание рэлеевской волны вообще отсутствует.

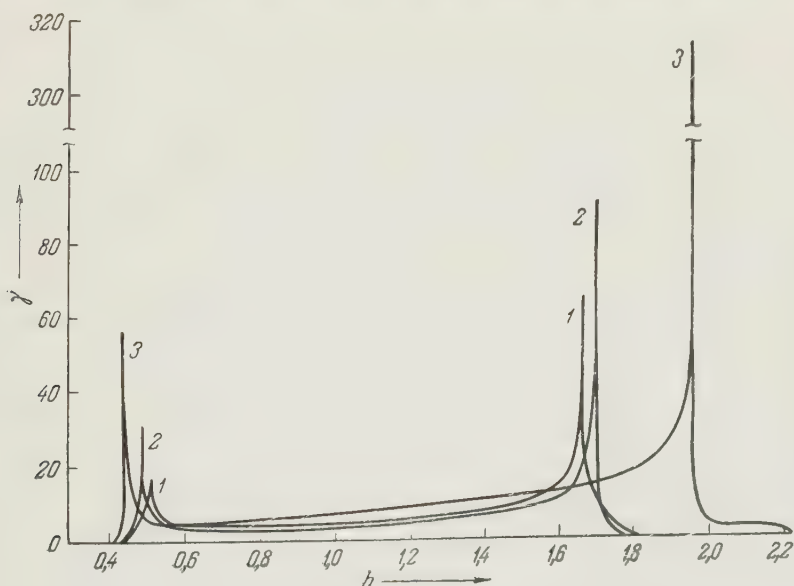


Рис. 1. 1 — алюминий, 2 — земной грунт, 3 — сталь

Необходимо отметить, что хотя приведенные выше расчеты базировались на методе возмущений, для применимости теории существенно лишь предположение о возможности разделить путь, проходимый волной вдоль поверхности, на отрезки  $l$ , обладающие указанными выше свойствами. При этом теория позволяет проследивать относительно сильное убывание амплитуды волны на расстояниях, содержащих в себе много участков длины  $l$ .

Акустический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
12 XI 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. Ландау, Е. Лифшиц, Механика сплошных сред, 1953. <sup>2</sup> Я. Альперт, В. Гинзбург, Е. Фейнберг, Распространение радиоволн, 1953.  
<sup>3</sup> М. А. Исакович, Акуст. журн., 3, в. 1, 37 (1957).



Член-корреспондент АН СССР С. Н. ВЕРНОВ, Н. Л. ГРИГОРОВ,  
И. П. ИВАНЕНКО, А. И. ЛЕБЕДИНСКИЙ, В. С. МУРЗИН и А. Е. ЧУДАКОВ

ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ СОЗДАНИЯ  
«ЗЕМНОГО КОРПУСКУЛЯРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ»  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ

Под «земным корпускулярным излучением» мы понимаем потоки заряженных частиц, движущихся по замкнутым траекториям в магнитном поле Земли. Нам представляется, что наибольшего внимания заслуживает следующий механизм возникновения излучения\*. Под действием космических лучей Земля, как и всякое другое небесное тело, становится источником нейтронов. Не обладая электрическим зарядом, нейтроны беспрепятственно проходят сквозь магнитное поле на большие расстояния от Земли. Возникающие от распада нейтронов заряженные частицы будут двигаться в магнитном поле Земли вдоль силовых линий. Со временем частица попадает в область высоких геомагнитных широт, где поле быстро возрастает с ростом широты. В этой области по мере приближения частицы к Земле вектор ее скорости будет поворачиваться относительно вектора  $\mathbf{H}$  до тех пор, пока на широте  $\lambda_{\max}$  угол между скоростью частицы и вектором  $\mathbf{H}$  не станет равным  $90^\circ$ . В той точке частица «повернет» и начнет двигаться обратно по той же магнитной силовой линии.

На больших высотах ( $\sim 10^3 - 3 \cdot 10^3$  км) плотность атмосферы очень мала, частица за одно колебание между северной и южной точками поворота проходит ничтожное количество вещества  $\sim 10^{-8} - 10^{-10}$  г/см<sup>2</sup> и теряет (на ионизацию) энергию  $10^{-2} - 10^{-4}$  эв. Поэтому продукты распада нейтронов, обладающие энергиями  $\sim 1$  Мэв и больше, при надлежащих условиях будут иметь возможность совершить  $10^8$  и более колебаний. В связи с этим во столько же раз повысится интенсивность потока этих частиц. Экспериментальные данные указывают на существование такого излучения <sup>(2, 3)</sup>.

Рассмотрим подробнее, какими факторами определяется интенсивность этого излучения. При отсутствии потерь энергии и рассеяния частиц ее магнитный момент  $\mu$  будет сохраняться с очень большой точностью. Это приведет к тому, что частица совершит  $k$  колебаний из одного полушария в другое,  $k \approx (R_0/\rho)^6$ , где  $R_0$  — радиус Земли,  $\rho$  — радиус кривизны <sup>(4)</sup>. Сохранение магнитного момента частицы приведет к тому, что ее движение будет подчинено закону

$$\sin^2 \theta / H = \text{const}, \quad (1)$$

где  $\theta$  — угол между вектором скорости и вектором магнитного поля в данной точке траектории. Мы принимаем, что магнитное поле Земли есть поле диполя. В экваториальной плоскости выберем площадку  $\Sigma_0$ , центр которой находится на расстоянии  $R_0$  от центра Земли. Все частицы с данным импульсом  $p$  (для которого радиус кривизны в экваториальной плоскости  $\rho_0$  много меньше линейных размеров площадки  $\Sigma_0$ ) будут двигаться внутри трубки, сечение которой на широте  $\lambda$  будет  $\Sigma(\lambda)$ . Пусть магнитная силовая

\* Расчеты, основанные на этом механизме, были изложены нами на семинаре Физического института АН СССР 6 VI 1958 г. и на заседании ассамблеи Международного геофизического года 31 VI 1958 г.

линия, проходящая через точку  $h_1, \lambda_1$ , будет осью выбранной «трубки». Очевидно, что все частицы, возникающие от распада нейтронов внутри этой трубки в различных ее точках, будут проходить через сечение  $\Sigma(\lambda_1)$  только при условии, что в точке «рождения» частицы имели такой угол  $\theta$  между ее скоростью и магнитным полем, что экваториальную плоскость эти частицы пересекали под углом  $\theta_0$ , удовлетворяющим условию

$$\theta_{0\min} \leq \theta_0 \leq \theta_{0\max}; \quad (2)$$

здесь  $\theta_{0\max}$  определяется из условия  $\lambda_1 = \lambda_{\max}$ . Максимальная широта  $\lambda_{\max}$ , до которой может дойти частица, имеющая угол  $\theta_0$  при  $\lambda = 0$ , определяется равенством:

$$\sin^2 \theta_{0\max} = \cos^6 \lambda_1 / \sqrt{4 - 3 \cos^2 \lambda_1}. \quad (3a)$$

$\theta_{0\min}$  определяется из условия  $h(\lambda_{\max}) = R_s \cos^2 \lambda_{\max} - R_0 > 0$ :

$$\sin^2 \theta_{0\min} = \left( \frac{R_0}{R_0 + h_1} \right)^3 \cos^6 \lambda_1 / \sqrt{4 - 3 \frac{R_0}{R_0 + h_1} \cos^2 \lambda_1}. \quad (3b)$$

Пусть в 1 сек. в трубке рождается  $N(\theta_0, R_s, v) d\theta_0$  таких частиц, которые будут пересекать экваториальную плоскость под углами  $\theta_0, \theta_0 + d\theta_0$ . Заданному углу  $\theta_0$  и  $R_s$  соответствует определенная траектория частицы с определенной длиной пути  $S(\theta_0, R_s)$  и, соответственно, определенной потерей энергии вдоль этого пути  $\Delta E(\theta_0, R_s)$ . Если частица обладает при своем рождении энергией  $E_0$ , то она сможет пройти всю трубку от одной точки поворота до другой  $K(\theta_0, R_s) = E_0 / \Delta E$  раз. Следовательно, поток частиц, пересекающих в 1 сек. площадку  $\Sigma_0$  под углом  $\theta_0, \theta_0 + d\theta_0$ , равен  $K(\theta_0, R_s) N(\theta_0, R_s, v) d\theta_0$ . Этот же поток частиц пересечет площадку  $\Sigma(\lambda_1)$  под углом  $\theta_1$ . Поэтому глобальный поток частиц, проходящих через единичную сферу на широте  $\lambda_1$ , будет

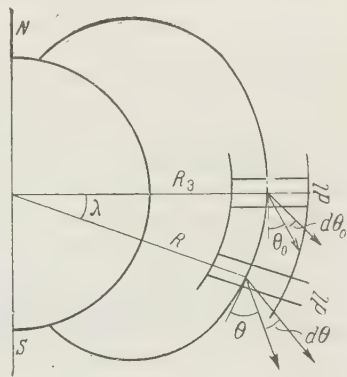


Рис. 1

$$j(\lambda_1, h_1) = \frac{\sqrt{4 - 3 \cos^2 \lambda_1}}{\cos^6 \lambda_1} \int_{\theta_{0\min}}^{\theta_{0\max}} \frac{n(\theta_0, R_s, v) K(\theta_0, R_s) d\theta_0}{\cos \theta_1(\theta_0, \lambda_1)}; \quad (4)$$

здесь  $n(\theta_0, R_s, v) = N(\theta_0, R_s, v) / \Sigma_0$  — число частиц, рождающихся в 1 сек. во всей трубке, имеющей на экваторе площадь сечения  $1 \text{ см}^2$ .

Вычислим число частиц, образующихся в 1 сек. в трубке сечением  $1 \text{ см}^2$  на экваторе (см. рис. 1). Возьмем на широте  $\lambda$  элемент объема трубки, равный  $dv = \sigma dl$ , где  $\sigma = \cos^6 \lambda / \sqrt{4 - 3 \cos^2 \lambda}$  — площадь сечения «трубки», а  $dl$  — элемент длины магнитной силовой линии. Если поток нейтронов равен  $n_n$  и они попадают на элемент объема  $dv$  под углом  $\varphi$  к площадке  $\sigma$ , то в этом объеме  $dv$  каждую секунду будет распадаться  $n_n \sigma dl / \tau_0 v_n$  нейтронов (здесь  $\tau_0$  — время жизни нейтрона, а  $v_n$  — его скорость). Из всех продуктов распада, возникших в  $dv$ , нужно выбрать только обладающие такими углами  $\theta_1, \theta_1 + d\theta_1$ , что эти частицы на экваторе имеют углы  $\theta_0, \theta_0 + d\theta_0$ .

Электроны вылетают при распаде нейтронов изотропно, и поэтому число электронов распада, обладающих углами  $\theta_1, \theta_1 + d\theta_1$ , будет равно

$$n_n(\lambda, R_s) \cos^6 \lambda \frac{d\theta_1}{d\theta_0} \sin \theta_1 d\theta_0 dl / \tau_0 v_n \sqrt{4 - 3 \cos^2 \lambda}.$$

В расчетах, в соответствии с (5), принималось, что поток нейтронов альбеде через единичную сферу на фиксированной высоте пропорционален  $\cos^{-5} \lambda$  для  $\lambda \leq 50^\circ$ .

Полное число электронов распада, возникающих во всей «трубке», будет равно

$$n_s(\theta_0, R_s) d\theta_0 = R_s \frac{\cos \theta_0 \sin \theta_0 d\theta_0}{\tau_0 v_H} \int_0^{\lambda_{\max}} \frac{n_n(\lambda, R_s) \cos^4 \lambda (4 - 3 \cos^2 \lambda)^{1/2}}{\sqrt{\cos^6 \lambda - \sin^2 \theta_0 \sqrt{4 - 3 \cos^2 \lambda}}} d\lambda,$$

где  $\lambda_{\max}$  удовлетворяет уравнению (3а),  $n_n(\lambda, R_s)$  — поток нейтронов через единичную сферу. В связи с тем, что протоны практически сохраняют направление нейтронов, число протонов, возникающих в объеме  $dv$  с углами  $\theta_1, \theta_1 + d\theta_1$ , будет равно

$$n_p(\lambda, R_s, \theta_1) d\theta_1 = n_n(\lambda, R_s, \theta_1) d\theta_1 \frac{\sigma dl}{\tau_0 v_H}.$$

Полное число протонов во всей «трубке» равно

$$n_p(\theta_0, R_s) d\theta_0 = \frac{R_s \cos \theta_0 d\theta_0}{\tau_0 v_H} \int_0^{\lambda_{\max}} \frac{n_n(\lambda, R_s, \theta_1) \cos^7 \lambda (4 - 3 \cos^2 \lambda)^{1/4}}{\sqrt{\cos^6 \lambda - \sin^2 \theta_0 \sqrt{4 - 3 \cos^2 \lambda}}} d\lambda,$$

где  $n_n(\lambda, R_s, \theta_1)$  — поток нейтронов, идущих под углом  $\theta_1$  к вектору  $\mathbf{H}$  через единичную сферу.

Для того чтобы определить поток частиц «земного корпускулярного излучения», необходимо знать «фактор накопления»  $K(\theta_0, R_s)$ . В том случае, когда основной причиной потери энергии являются ионизационные потери,  $K(\theta_0, R_s) = z_0/\Delta x(\theta_0, R_s)$ . Здесь  $z_0$  — пробег, соответствующий энергии  $E_0$ ;  $\Delta x$  — количество вещества, которое проходит частица между двумя точками поворота. Есть основания считать, что при прохождении частиц через атмосферу общие потери, включающие в себя потери при столкновении частицы как с электронами атомов, так и с электронами плазмы, примерно равны ионизационным потерям.

Предположим, что плотность атмосферы меняется с высотой по закону  $\rho = \rho(h)$ . Пусть в точке  $(R, \lambda)$  частица движется под углом  $\theta$  к силовой линии. Тогда, если частица проходит путь  $ds$ , то проекция этого пути на магнитную силовую линию есть  $dl = ds \cos \theta$ ; таким образом:

$$\Delta x = \int \rho ds = 2R_s \int_0^{\lambda_{\max}(\theta_0)} \frac{\rho(h) \cos^4 \lambda \sqrt{4 - 3 \cos^2 \lambda}}{\sqrt{\cos^6 \lambda - \sin^2 \theta_0 \sqrt{4 - 3 \cos^2 \lambda}}} d\lambda.$$

При вычислении  $K$  мы предполагаем, что  $\rho(h) = \rho_0 e^{-h/z}$  до высот  $h = 3000$  км и  $\rho(h) = \text{const} = 10^2$  атомов/см<sup>3</sup> при  $h > 3000$  км. Значение  $\rho_0$  принято равным  $1,4 \cdot 10^6$  атомов/см<sup>3</sup> на высоте 400 км и  $z = 200$  км<sup>(6)</sup>.

Нами были проведены вычисления интенсивности «земного корпускулярного излучения» на разных высотах и широтах. Результаты этих расчетов показаны на рис. 2. На расстояниях больших, чем представленные на рис. 2, интенсивность должна уменьшаться сначала  $\sim 1/R^2$  (когда убыль частиц определяется ионизационными потерями) и затем  $\sim 1/R'^3$  (когда убыль частиц определяется уходом из «магнитной ловушки», связанным с несохранением магнитного момента<sup>(4)</sup>). Проведенные расчеты, базирующиеся на (7), показывают, что хотя число распадающихся вблизи Земли нейтронов альбеде космических лучей и очень мало, но за их счет может образоваться интенсивное земное корпускулярное излучение. Сопоставление выполненных расчетов с экспериментальными данными<sup>(2)</sup> показывает, что полученная на опыте интенсивность вблизи экватора меньше расчетной (в  $\sim 100$  раз). Согласно экспериментальным данным<sup>(2)</sup> земное корпускулярное излучение



сутствует на геомагнитных широтах больших  $40^\circ$ , в то время как мы получаем  $j(\lambda = 40^\circ) \sim j(\lambda = 0^\circ)$  (расхождение более чем в  $10^5$  раз).

Для согласования с опытом разумно допустить существование дополнительных утечек из «магнитной ловушки», особенно сильных на больших широтах. Это может быть вызвано наличием электрических полей. В пользу такого предположения говорят данные о сильном возрастании с широтой возмущений земного магнитного поля. Другими словами, мы предполагаем, что с ростом широты все сильнее нарушаются запреты, налагаемые теорией Штермера на нергию частиц. Если это соответствует действительности, то на достаточно больших широтах возможно проникновение к Земле частиц малых энергий. С этой точки зрения обнаруженные в работе (2) электроны с энергией  $\sim 100$  кэв, появляющиеся всякий раз, когда спутник пролетает на широте более  $30^\circ$ , следует трактовать как первичную электронную компоненту космических лучей, приходящую, по всей видимости, от Солнца.

Рассмотренный механизм возникновения излучения от распада нейтронов должен иметь место вблизи астрофизических объектов, обладающих магнитным полем. Поэтому исследование этого излучения в окрестности планет солнечной системы может явиться средством обнаружения слабых магнитных полей. Расчеты показывают, что таким путем могут быть обнаружены магнитные моменты в  $\sim 1000$  раз меньшие, чем момент Земли. Любопытно отметить, что «земное корпускулярное излучение» на достаточно больших высотах будет разогревать атмосферу значительно сильнее, чем излучение Солнца.

Авторы выражают глубокую благодарность Д. В. Скобелевцу за советы и указания и М. С. Рабиновичу за помощь в рассмотрении вопросов, связанных с эффективностью магнитной ловушки.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
21 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Н. Вернов, А. Е. Чудаков, Тез. докл. на ассамблее МГГ, М., 1958.
- <sup>2</sup> А. Е. Чудаков, Тез. докл. на ассамблее МГГ, М., 1958; С. Н. Вернов, Н. Л. Григоров, Ю. И. Логачев, А. Е. Чудаков, ДАН, 120, № 6 (1958); С. Н. Вернов, А. Е. Чудаков, Докл. на 2-й Международн. конфер. по применению атомной энергии в мирных целях; С. Н. Вернов, А. Е. Чудаков и др., Искусственные спутники Земли, Изд. АН СССР, 1959.
- <sup>3</sup> Ван-Ален и др., Тез. докл. на ассамблее МГГ, М., 1958.
- <sup>4</sup> О. Б. Фирсов, Физика плазмы и проблема управляемых термоядерных реакций, Изд. АН СССР, 1958.
- <sup>5</sup> С. Н. Вернов, А. М. Куликов, А. Н. Чаракчян, Изв. АН СССР, сер. физ., 17, 13 (1953).
- <sup>6</sup> Я. Л. Альперти др., Усп. физ. наук, 65, 161 (1958).
- <sup>7</sup> Н. Л. Григоров, В. С. Мурзин, Изв. АН СССР, сер. физ., 17, 21 (1953); Н. Л. Григоров, Усп. физ. наук, 58, 599 (1956); С. Н. Вернов, Н. Л. Григоров, Nuovo Cim., Suppl., 4, № 2, 879 (1956).

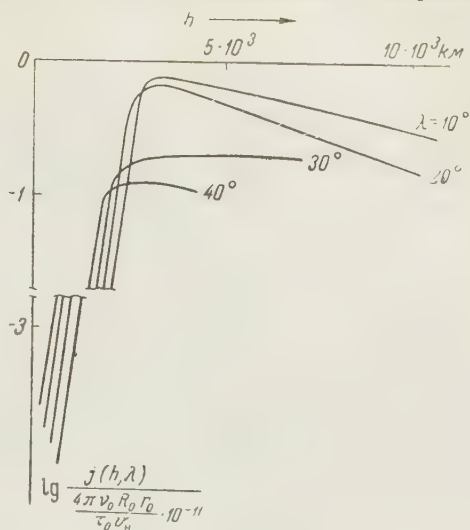


Рис. 2. Высотная зависимость земного корпускулярного излучения  $j(h, \lambda)$  на разных геомагнитных широтах. По оси ординат отложена величина  $I(h, \lambda) = j(h, \lambda) / (4\pi v_0 R_0 r_0 / \tau_0 v_n)$ , по оси абсцисс — высота  $h$  в тысячах километров.  $v_0$  — поток нейтронов, выходящих из атмосферы на экваторе через  $1 \text{ см}^2$ ;  $r_0$  — ионизационный пробег частиц, выраженный числом атомов на  $1 \text{ см}^2$ .

Ю. Н. ДНЕСТРОВСКИЙ и Д. П. КОСТОМАРОВ

# ИЗУЧЕНИЕ УЛЬТРАРЕЛЯТИВИСТСКИХ ЗАРЯДОВ ПРИ ПРОЛЕТЕ ЧЕРЕЗ КРУГЛОЕ ОТВЕРСТИЕ В ЭКРАНЕ

(Представлено академиком Б. А. Введенским 14 X 1958)

В наших заметках <sup>(1)</sup> подсчитывалось излучение модулированного пучка заряженных частиц при пролете через круглое отверстие в идеальном проводящем плоском экране. Используя полученные там асимптотические формулы для случая ультрарелятивистских скоростей, мы обратимся теперь к подсчету излучения, возникающего при пролете через круглое отверстие произвольного аксиально симметрично распределенного заряда. Предполагается, что заряд движется как целое с постоянной ультрарелятивистской скоростью.

1. Введем цилиндрическую систему координат с осью  $z$ , проходящей через центр отверстия перпендикулярно плоскости экрана, и предположим, что в положительном направлении оси  $z$  с постоянной ультрарелятивистской скоростью  $v$  ( $\beta = v/c \sim 1$ ) движется некоторый заряд. Пусть в движущейся системе координат заряд распределен с плотностью  $\rho = \rho(r, z)$ , причем радиус заряда  $b$  меньше радиуса отверстия  $a$ , т. е.  $\rho(r, z) = 0$  при  $r > a$  ( $b < a$ ). Представим полное электромагнитное поле в виде суммы двух слагаемых

$$\mathbf{E}^{(n)} = \mathbf{E}^{(0)} + \mathbf{E}, \quad \mathbf{H}^{(n)} = \mathbf{H}^{(0)} + \mathbf{H},$$

где  $\mathbf{E}^{(0)}$  и  $\mathbf{H}^{(0)}$  — поле равномерно движущегося заряда в свободном пространстве;  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{H}$  — добавочное поле, вызванное наличием экрана. В силу аксиальной симметрии задачи отличными от нуля компонентами всех трех полей являются  $E_r$ ,  $E_z$  и  $H_\phi$ . Поле  $\mathbf{E}^{(0)}$ ,  $\mathbf{H}^{(0)}$  не дает вклада в излучение и задача сводится к подсчету добавочного поля.

Разложим плотность тока

$$j_z(r, z, t) = \frac{v \rho\left(r, \frac{z - vt}{\sqrt{1 - \beta^2}}\right)}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

и электромагнитные поля в интеграл Фурье. Тогда

$$j_z(r, z, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} j_z(r, z, t) e^{i\omega t} dt = j(r, \omega) e^{i \frac{\omega z}{v}},$$

где

$$j(r, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(r, z) e^{-i \frac{\gamma \omega z}{c}} dz, \quad \gamma = \frac{\sqrt{1 - \beta^2}}{\beta} \simeq \sqrt{1 - \beta^2}.$$

Таким образом, для компонент Фурье электромагнитного поля мы поставим задачу, рассмотренную в <sup>(1,2)</sup>. Согласно результатам п. 4

м. также § 4 из (2)) при  $\beta \simeq 1$  компонента Фурье добавочного магнитного поля в волновой зоне определяется по формуле

$$H_{\varphi}(R, \vartheta, \omega) = -\frac{2e}{c^2} \frac{\gamma |\omega| a}{c} K_1\left(\frac{\gamma |\omega| a}{c}\right) J_0\left(\frac{\omega a}{c} \sin \vartheta\right) \frac{1}{\gamma^2 + \sin^2 \vartheta} e^{\frac{i\omega R}{c}}, \quad (1)$$

где  $R$  и  $\vartheta$  — сферические координаты,

$$e = e\left(\frac{\gamma\omega}{c}\right) = 2\pi \int_0^b j(r, \omega) I_0\left(\frac{\gamma\omega}{c} r\right) r dr = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^b \rho(r, z) e^{-i\frac{\gamma\omega z}{c}} I_0\left(\frac{\gamma\omega z}{c}\right) r dr dz;$$

$I_0$  — функция Бесселя;  $I_0$  и  $K_1$  — цилиндрические функции мнимого аргумента. Величину  $e\left(\frac{\gamma\omega}{c}\right)$  можно назвать «эффективным зарядом». Представим «эффективный заряд» в виде  $e = e_0 \alpha\left(\frac{\gamma\omega}{c}\right)$ , где  $e_0$  — полный заряд

$$e_0 = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^b \rho(r, z) r dr dz,$$

а  $\alpha$  — безразмерная величина, зависящая от распределения заряда

$$\alpha\left(\frac{\gamma\omega}{c}\right) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_0^b I_0\left(\frac{\gamma\omega}{c} r\right) e^{-i\frac{\gamma\omega}{c} z} \rho(r, z) r dr dz}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_0^b \rho(r, z) r dr dz}.$$

Для заряда, равномерно распределенного внутри цилиндра  $-l \leq z \leq l$ ,  $0 \leq r \leq b$

$$\alpha\left(\frac{\gamma\omega}{c}\right) = \frac{I_1\left(\frac{\gamma\omega}{c} b\right) \sin \frac{\gamma\omega l}{c}}{\frac{\gamma\omega}{2c} b \frac{\gamma\omega l}{c}}, \quad (2)$$

для точечного заряда ( $l \rightarrow 0$ ,  $b \rightarrow 0$ )  $\alpha = 1$ .

2. Теперь подсчитаем излученную энергию

$$\mathcal{E} = \frac{e}{4\pi} \iint_{\Sigma} dS \int_{-\infty}^{\infty} |H_{\varphi}(R, \vartheta, t)|^2 dt = \frac{e}{8\pi^2} \iint_{\Sigma} dS \int_{-\infty}^{\infty} |H_{\varphi}(R, \vartheta, \omega)|^2 d\omega, \quad (3)$$

где  $\Sigma$  — сфера достаточно большого радиуса. Подставляя (1) в (3) и полагая  $x = \gamma\omega a/c$ , получим

$$\mathcal{E} = \frac{e_0^2}{a\gamma} f(\gamma) = f(\gamma) \delta T,$$

где  $T = mc^2$  — полная энергия заряда,  $\delta = \frac{e_0^2}{m_0 c^2 a}$ ,

$$f(\gamma) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^3 \vartheta d\vartheta}{(\gamma^2 + \sin^2 \vartheta)^2} \int_0^{\infty} \left[ \left| \alpha\left(\frac{x}{a}\right) \right|^2 + \left| \alpha\left(-\frac{x}{a}\right) \right|^2 \right] J_0^2\left(x \frac{\sin \vartheta}{\gamma}\right) K_1^2(x) x^2 dx. \quad (4)$$



Произведем в интеграле (4) замену переменных

$$\vartheta = \arcsin \frac{\gamma}{\xi}, \quad x = \xi\eta;$$

в результате будем иметь

$$f(\gamma) = \frac{2}{\pi} \int_{\gamma}^{\infty} \frac{\xi^3 d\xi}{\sqrt{\xi^2 - \gamma^2} (1 + \xi^2)^2} \int_0^{\infty} [|\alpha(\xi\eta)|^2 + |\alpha(-\xi\eta)|^2] K_1^2(\xi\eta) J_0^2(\eta) \eta^2 d\eta.$$

Последнее соотношение показывает, что  $f(\gamma)$  имеет конечный предел при  $\gamma \rightarrow 0$  ( $\beta \rightarrow 1$ ):

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} f(\gamma) = f_0 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\xi^3 d\xi}{(1 + \xi^2)^2} \int_0^{\infty} [|\alpha(\xi\eta)|^2 + |\alpha(-\xi\eta)|^2] K_1^2(\xi\eta) J_0^2(\eta) \eta^2 d\eta,$$

и мы приходим к следующей формуле для полного излучения в ультрарелятивистском случае:

$$\mathcal{E} = f_0 \frac{e_0^2}{m_0 c^2 a} T.$$

Величина  $f_0$ , равная по порядку единице, характеризует зависимость излучения от пространственного распределения заряда. Для точечного заряда

$$f_0 = \frac{4}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\xi^3 d\xi}{(1 + \xi^2)^2} \int_0^{\infty} K_1^2(\xi\eta) J_0^2(\eta) \eta^2 d\eta = 1.$$

В случае, когда заряд имеет вид тонкого цилиндра длины  $l$  с постоянной линейной плотностью,  $\alpha = \frac{\sin \mu \xi \eta}{\mu \xi \eta}$  и

$$f_0(\mu) = \frac{4}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\xi^3 d\xi}{(1 + \xi^2)^2} \int_0^{\infty} \left( \frac{\sin \mu \xi \eta}{\mu \xi \eta} \right)^2 K_1^2(\xi\eta) J_0^2(\eta) \eta^2 d\eta, \quad \mu = \frac{l}{a}.$$

Численный расчет показывает, что при изменении  $\mu$  от 0 (точечный заряд) до 10  $f_0(\mu)$  медленно убывает от 1 до 0,5.

График функции  $f_0(\mu)$  приведен на рис. 1. Учет конечной толщины заряда, как показывает формула (2), приводит к увеличению  $f_0(\mu)$ .

3. Перейдем к обсуждению результатов. Из формулы (1) следует, что максимум спектральной плотности излучения находится в области малых частот. При увеличении скорости заряда доля коротких волн в излученной энергии возрастает. Полная энергия излучения пропорциональна полной энергии заряда  $T = mc^2$ , причем и отношение, равное  $f(\gamma) \delta \simeq f_0 \delta$ , мало зависит от скорости. Для одного электрона это отношение очень мало, оно имеет порядок отношения «микро»-к «макро»-размерам ( $e_0^2/m_0 c^2 = r_0 \sim 10^{-13}$  см — «классический радиус электрона»). Однако для плотных сгустков величина  $r_0$ , а следовательно, и параметр  $\delta$  растут пропорционально числу электронов в сгустке.

Полученные результаты могут быть использованы для оценки энергии излучаемой частицами в ускорителях при пролете мимо геометрически неоднородностей в ускоряющих промежутках. Для синхротронов средних

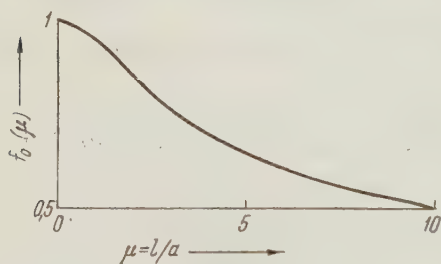


Рис. 1

ков величина  $r_0$ , а следовательно, и параметр  $\delta$  растут пропорционально числу электронов в сгустке.

Полученные результаты могут быть использованы для оценки энергии излучаемой частицами в ускорителях при пролете мимо геометрически неоднородностей в ускоряющих промежутках. Для синхротронов средних

энергий ( $\sim 100$  Мэв) число частиц в сгустке  $N \sim 10^9 - 10^{10}$ , длина сгустка  $\sim 10^2$  см, размеры неоднородностей  $a \sim 10$  см. В результате для энергии, излученной при одном пролете, получаем  $\mathcal{E} \sim 10^{-4} T$ . Поскольку число пролетов через ускоряющие промежутки в циклических ускорителях весьма велико ( $\sim 10^5 - 10^6$ ), данный эффект оказывается заметным, и его следует учитывать при проектировании ускорителей ультрарелятивистских частиц.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
26 IX 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Ю. Н. Днестровский, Д. П. Костомаров, ДАН, 124, № 4 (1959).

А. Л. ЗЕЛЬМАНОВ

# К ПОСТАНОВКЕ ВОПРОСА О БЕСКОНЕЧНОСТИ ПРОСТРАНСТВА В ОБЩЕЙ ТЕОРИИ ОТНОСИТЕЛЬНОСТИ

(Представлено академиком В. А. Фоком 6 XI 1958)

1. В общей теории относительности переход от однородных изотропных космологических моделей к анизотропной неоднородной вселенной приводит к необходимости уточнения постановки вопроса о бесконечности или конечности (как мы будем говорить, вопроса о протяженности) пространства. При рассмотрении однородных изотропных моделей он ставится как вопрос о протяженности голономного пространства сопутствующей — массе или веществу — системы отсчета. Такая постановка вопроса возможна и однозначна также в некоторых других частных случаях, но не в общем случае анизотропной неоднородной вселенной. Между тем, от постановки вопроса может зависеть и ответ на него. В этой связи существенно, что инвариантны лишь свойства пространственно-временного континуума, но не его расщепление на время и пространство и не свойства последних.

Условимся, что греческие значки пробегают значения 0, 1, 2, 3, латинские — лишь 1, 2, 3, что все  $x^\alpha$  вещественны,  $ds^2 = g_{\mu\nu}dx^\mu dx^\nu$ , в местной галилеевой системе  $ds^2 = (dx^0)^2 - (dx^1)^2 - (dx^2)^2 - (dx^3)^2$ . Системы четырех координат, связанные преобразованиями вида  $\tilde{x}^0 = \tilde{x}^0(x^0, x^1, x^2, x^3)$ ,  $\tilde{x}^i = \tilde{x}^i(x^1, x^2, x^3)$ ,  $\partial\tilde{x}^i/\partial x^0 = 0$ , будем считать, по определению, принадлежащими к одной и той же системе отсчета. Всю область допустимых значений четырех координат системы будем называть ее миром.

2. Пусть дана система отсчета, иначе говоря, выбрана конгруэнция временно-подобных линий в качестве линий времени ( $x^i = \text{const}$ ). В каждой мировой точке определим трехмерное локальное пространство, ортогональное в ней к линии времени. Под трехмерным пространством <sup>(1)</sup> данной системы отсчета будем понимать многообразие таких локальных пространств, определенных во всех мировых точках конечной или бесконечной четырехмерной области, а под неголономностью пространства — неголономностью этого многообразия. Пусть заданы также пространственные сечения ( $x^0 = \text{const}$ ). Под пространством данной системы отсчета при (любом) постоянном значении  $x^0 = b$  будем понимать совокупность локальных пространств, определенных во всех мировых точках сечения  $x^0 = b$ . Голономность пространства данной системы отсчета равносильна возможности такого выбора координаты времени  $x^0$ , который приводит к совпадению пространства при любых значениях  $x^0$  с пространственными сечениями  $x^0 = \text{const}$  (тогда всюду  $g_{0i} = 0$ ).

Для элементарной длины  $du$  в пространстве данной системы отсчета для элементарной длины  $dn$  в пространственном сечении  $x^0 = \text{const}$  имеем  $du^2 = h_{ik}dx^i dx^k$ ,  $dn^2 = y_{ik}dx^i dx^k$ , причем

$$h_{ik} = -g_{ik} + \frac{g_{0i}g_{0k}}{g_{00}}, \quad h^{ik} = -g^{ik}, \quad h = -\frac{g}{g_{00}}, \quad (1)$$

$$y_{ik} = -g_{ik}, \quad y^{ik} = -g^{ik} + \frac{g^{0i}g^{0k}}{g^{00}}, \quad y = -gg^{00}, \quad (2)$$



где  $g = |g_{uv}|$ ,  $h = |h_{ik}|$ ,  $y = |y_{ik}|$ . В любой мировой точке  $h \geq y$  и (при любых данных  $dx^i$ )  $du^2 \geq dn^2$ . Пространственная метрика (1) (см. также (1)) совпадает с принятой в (2, 3). В каждой мировой точке величины (1) зависят от выбора линий времени, но, вследствие хронометрической инвариантности (1), независимы от выбора пространственных сечений, тогда как величины (2) зависят от выбора этих сечений, но не от выбора линий времени. Метрике (1) присущи также следующие свойства: а) она всюду пространственно-подобна, т. е. определяемые ею элементарные длины, площади и объемы всегда вещественны; б) эти величины в окрестностях каждой мировой точки при любых данных  $dx^i$  совпадают с одноименными величинами, определяемыми в местной галилеевой системе, трехмерная скорость которой относительно рассматриваемой системы в этой мировой точке равна нулю. Метрика (2), вообще говоря, не обладает этими свойствами (см., например, стационарную модель Геделя (4)). Обе метрики совпадают при  $g_{0i} = 0$ . Пространство при любом постоянном значении  $x^0 = b$  можно рассматривать как сечение  $x^0 = b$ , в котором метрика (2) заменена метрикой (1). Очевидно, под пространственным объемом любой пространственно-временной области при каком-либо значении  $x^0 = b$  нужно понимать объем пространства при этом значении  $x^0$ , иначе говоря, объем сечения  $x^0 = b$  при метрике (1). Этот объем зависит не только от выбора сечения, но и от выбора линий времени. Возникает вопрос о возможности того, что пространственный объем мировых (пространственно-временных) областей — или даже всего мира координатной системы, если его относить, вообще говоря, к другим системам, — конечен при одном выборе пространственных сечений и линий времени и бесконечен при другом их выборе (вопрос об относительности пространственной протяженности мировых областей или мира).

3. При рассмотрении обсуждаемого здесь вопроса целесообразно считать физически преимущественной систему отсчета, всюду сопутствующую массе, т. е. удовлетворяющую условию:  $T_0^i = 0$  при  $T_\mu^\nu \neq 0$ , где  $T_\mu^\nu$  — мировой тензор энергии и импульса. Однако сказанное ниже справедливо и при любом ином выборе физически преимущественной системы.

Мыслимы два случая:

1) Физически преимущественная система, однозначно определенная, существует, а ее пространство голономно. В этом случае вопрос о протяженности пространства может быть поставлен однозначно как вопрос о протяженности голономного пространства физически преимущественной системы.

2) Либо пространство физически преимущественной системы неголономно, либо такой системы, определенной однозначно, не существует. Следовательно, либо не существует лишь (однозначно определенной) физически преимущественной совокупности пространственных сечений, либо не существует также (однозначно определенной) физически преимущественной конгруэнции линий времени. В этом случае указанная выше постановка вопроса о протяженности пространства невозможна.

Вопрос об относительности этой протяженности имеет значение и в первом случае, но становится особенно существенным во втором случае.

В п. 4 приведены примеры, принадлежащие к случаю  $T_\mu^\nu = 0$ , в которых пространственная протяженность мировых областей или мира относительна (вследствие неограниченного возрастания лоренцева сокращения при приближении скорости относительного движения систем отсчета к фундаментальной). Вопрос о такой относительности в случае  $T_\mu^\nu \neq 0$ , в котором она представляла бы наибольший интерес, в настоящей заметке лишь ставится.

4. Пусть  $ds^2 = d\alpha^2 + \sin^2 \alpha \cdot d\beta^2$ ;  $\alpha$  и  $\beta$  — координаты на сфере;  $\varphi, \chi, \phi, \omega$  — радиальные координаты в четырех системах;  $\Phi, X, \Psi, \Omega$  — координаты времени соответственно в тех же системах, причем  $0 \leq \alpha \leq \pi/2$ ,  $0 \leq \beta \leq 2\pi$ ,  $-\pi/2 \leq \varphi \leq +\pi/2$ ,  $-\pi \leq \chi \leq +\pi$ ;  $\phi, \omega, \Phi, X, \Psi, \Omega$  изменяются от  $-\infty$  до  $+\infty$ .

Рассмотрим галилеев мир в системах <sup>(5)</sup>, которые можно назвать системами Минковского (3) и Робертсона (4). Первая — инерциальная, вторая — свободно падающая нестационарная. Обе могут быть осуществлены системами свободных пробных частиц. Полагая  $0 < a^2 = \text{const}$  (космическая постоянная  $\Lambda$  равна нулю), можем написать:

$$\begin{aligned} ds^2 &= a^2 [d\Psi^2 - (d\psi^2 + \psi^2 \cdot d\sigma^2)], \\ ds^2 &= a^2 [d\Omega^2 - \Omega^2 (d\omega^2 + \text{sh}^2 \omega \cdot d\sigma^2)], \\ \Omega^2 &= \Psi^2 - \psi^2, \quad \text{th } \omega = \psi/\Psi. \end{aligned}$$

Каждый из миров (3) и (4) в своей системе обладает бесконечным пространством. Но из (5) следует, что мир (4) составляет часть мира (3) в системе последнего имеет конечное пространство, определенное условием  $\psi^2 < \Psi^2$ .

Рассмотрим пространственно-временной мир постоянной римановой кривизны при не равной нулю космической постоянной  $\Lambda$  в системах (1), которые можно назвать системами Фридмана (6), де Ситтера (9), Ланцоса (10), Леметра (11) и Робертсона (7), (12). Системы (7), (10), (11), (12) — свободно падающие и могут быть осуществлены системами свободных пробных частиц.

В случае  $\Lambda < 0$  можем написать, полагая  $a^2 = -3/\Lambda$ :

$$\begin{aligned} ds^2 &= a^2 [\text{ch}^2 \psi \cdot d\Psi^2 - (d\psi^2 + \text{sh}^2 \psi \cdot d\sigma^2)], \\ ds^2 &= a^2 [d\Omega^2 - \sin^2 \Omega (d\omega^2 + \text{sh}^2 \omega \cdot d\sigma^2)], \\ \cos \Omega &= \cos \Psi \cdot \text{ch } \psi, \quad \text{th } \omega = \csc \Psi \cdot \text{th } \psi. \end{aligned}$$

Каждый из миров (6) и (7) в своей системе обладает бесконечным пространством. Но из (8) следует, что мир (7) составляет часть мира (6) в системе последнего имеет конечное пространство, определенное условием  $\text{th}^2 \psi < \sin^2 \Psi$ .

В случае  $\Lambda > 0$  можем написать, полагая  $a^2 = 3/\Lambda$ :

$$\begin{aligned} ds^2 &= a^2 [\cos^2 \varphi \cdot d\Phi^2 - (d\varphi^2 + \sin^2 \varphi \cdot d\sigma^2)], \\ ds^2 &= a^2 [dX_1^2 - \text{ch}^2 X (d\chi^2 + \sin^2 \chi \cdot d\sigma^2)], \\ ds^2 &= a^2 [d\Psi^2 - \exp 2\Psi (d\psi^2 + \psi^2 \cdot d\sigma^2)], \\ ds^2 &= a^2 [d\Omega^2 - \text{sh}^2 \Omega (d\omega^2 + \text{sh}^2 \omega \cdot d\sigma^2)], \\ \text{th } \Phi &= \text{th } X \cdot \sec \chi, \quad \sin \varphi = \text{ch } X \cdot \sin \chi, \\ \exp \Psi &= \text{sh } X + \text{ch } X \cdot \cos \chi, \quad \psi = \frac{\text{ch } X \cdot \sin \chi}{\text{sh } X + \text{ch } X \cdot \cos \chi}, \\ \text{ch } \Omega &= \text{ch } X \cdot \cos \chi, \quad \text{th } \omega = \text{cth } X \cdot \sin \chi. \end{aligned}$$

Мир (9) в своей системе имеет конечное пространство, ограниченное горизонтом  $|\varphi| = \pi/2$ . Мир (10) в своей системе обладает конечным замкнутым (сферическим) пространством. Каждый из миров (11) и (12) в своей системе обладает бесконечным пространством. Но из (13), (14) и (15) следует, что каждый из миров (9), (11) и (12) составляет часть мира (10) и в системе последнего они имеют конечные пространства, определенные соответственно, условиями:

$$\cos \chi > |\text{th } X|; \quad \cos \chi > -\text{th } X; \quad \cos \chi > 1/\text{ch } X,$$

В связи с вопросом об относительности протяженности пространства из рассмотренных примеров наибольший интерес представляет совокупность систем (10), (11) и (12). Все рассмотренные примеры показывают, что бесконечный в пространстве и во времени мир какой-либо системы может не охватывать всей вселенной и быть частью мира другой системы.

Любая постановка вопроса о бесконечности пространства связана с рассмотрением бесконечных мировых областей. Следовательно, обсуждение этого вопроса в физической теории, которая может быть справедливой в конечных областях, включает в себе ее неизбежную экстраполяцию. Это обстоятельство, разумеется, необходимо иметь в виду, пользуясь получаемыми при таком обсуждении выводами.

Государственный астрономический институт  
им. П. К. Штернберга

Поступило  
3 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Л. З е л ь м а н о в, ДАН, 107, № 6, 815 (1956). <sup>2</sup> Л. Д. Л а н д а у, Е. М. Л и ф ш и ц, Теория поля, М.—Л., 1948. <sup>3</sup> В. А. Ф о к, Теория пространства, времени и тяготения, М., 1955. <sup>4</sup> К. G ö d e l, Rev. Mod. Phys., 21, № 3, 447 (1949). <sup>5</sup> Н. Р. R o b e r t s o n, Rev. Mod. Phys., 5, № 1, 62 (1933).



С. М. РЫВКИН и Н. Б. СТРОКАН

# К ВОПРОСУ О РЕЛАКСАЦИИ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПРИ РЕКОМБИНАЦИИ ЧЕРЕЗ ЛОВУШКИ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 25 X 1958)

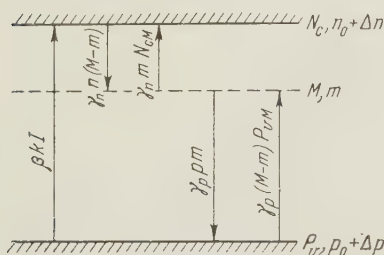
Как следует из работы Шокли и Рида <sup>(1)</sup>, неравновесная проводимость в случае, если рекомбинация происходит через простые\* центры одного типа, нелинейно зависит от уровня возбуждения. Действительно, если,

например, неравновесные носители генерируются светом, интенсивность которого  $I$ , а коэффициент поглощения  $k$ , то стационарная концентрация неравновесных носителей может, как известно, быть записана в виде

$$\Delta n_{ст} = \beta k I \tau_{ст}. \quad (1)$$

Здесь  $\tau_{ст}$  — время жизни в стационарном состоянии;  $\beta$  — коэффициент, имеющий смысл квантового выхода, если  $I$  измеряется в квантах  $\cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ .

Рис. 1. Энергетическая схема переходов при рекомбинации через простые ловушки



Подставив в (1) выражение для стационарного значения времени жизни, полученное в <sup>(1)</sup> для случая малой концентрации ловушек\*\*:

$$\tau_{ст} = \tau_0 \frac{1 + a \Delta n_{ст}}{1 + c \Delta n_{ст}}, \quad (2)$$

получаем

$$\Delta n_{ст} = \beta k I \tau_0 \frac{1 + a \Delta n_{ст}}{1 + c \Delta n_{ст}}, \quad (3)$$

откуда

$$\Delta n_{ст} = \frac{1}{2c} [a \beta k I \tau_0 - 1 + \sqrt{(a \beta k I \tau_0 - 1)^2 + 4 c \beta k I \tau_0}]. \quad (4)$$

Как видно из (4), связь между  $\Delta n_{ст}$  и интенсивностью возбуждения  $I$  нелинейна (на рис. 4 в двойном логарифмическом масштабе изображены теоретические кривые этой зависимости для двух соотношений  $a/c$ ).

Нелинейная зависимость  $\Delta n_{ст} = f(I)$ , вообще говоря, указывает на неэкспоненциальный характер кривых релаксации неравновесной проводимости (при возбуждении П-импульсами). Отсюда очевидно, что для полного описания неравновесной проводимости необходимо, наряду со стационарными характеристиками, полученными в <sup>(1)</sup> (например  $\tau_{ст}$ ), привлекать

\* Простыми центрами мы будем именовать центры, для которых возможны лишь два зарядовых состояния: нейтральное и с однократным зарядом.

\*\* В дальнейшем, если нет оговорок, используются обозначения Шокли и Рида.

дополнительные характеристики, для получения которых необходимо решать нестационарную задачу. В качестве таких характеристик целесообразно использовать мгновенные значения времени жизни  $\tau_{\text{мг}}^{(2)}$ , знание которых позволяет определить не только стационарные значения, но и кривые релаксации неравновесной проводимости.

Вопрос о кинетике наведенной проводимости при рекомбинации через ловушки теоретически уже рассматривался в (3-5). В настоящей работе излагаются результаты экспериментальной проверки теории в случае малого числа ловушек, но при любых уровнях инжекции.

§ 1. Теоретическое рассмотрение. Найдем зависимость от времени неравновесной концентрации носителей для полупроводника с одним типом простых ловушек  $M$ , схема переходов для которого изображена на рис. 1. Кинетические уравнения в обозначениях, ясных из рисунка, имеют вид\*

$$dn/dt = k\beta I - \gamma_n n (M - m) + \gamma_n m N_{\text{сМ}}, \quad (5)$$

$$dm/dt = \gamma_n n (M - m) - \gamma_n m N_{\text{сМ}} - \gamma_p m p + \gamma_p (M - m) P_{\text{вМ}}, \quad (6)$$

$$dp/dt = k\beta I - \gamma_p m p + \gamma_p (M - m) P_{\text{вМ}}. \quad (7)$$

Запишем условие нейтральности в виде  $\Delta p = \Delta n + \Delta m \simeq \Delta n$ .

Если, как мы приняли, полное изменение концентрации электронов на ловушках  $\Delta m$  пренебрежимо мало сравнительно с  $\Delta n$  и  $\Delta p$  и, следовательно,  $\Delta n \simeq \Delta p$ , то качественно очевидно, что в течение основной части монотонного процесса релаксации (которым мы интересуемся) практически должны быть равны и производные  $dn/dt$  и  $dp/dt^{**}$ . Тогда, приравнявая правые части (5) и (7), находим  $m$  и, подставляя его в уравнение (5), имеем

$$\frac{dn}{dt} = k\beta I - M \frac{\gamma_n \gamma_p (N_{\text{сМ}} P_{\text{вМ}} - np)}{\gamma_n (N_{\text{сМ}} + n) + \gamma_p (P_{\text{вМ}} + p)} \quad (8)$$

или, учитывая, что  $n = n_0 + \Delta n$ ,  $p = p_0 + \Delta p$ ,  $N_{\text{сМ}} P_{\text{вМ}} = n_0 p_0$ , получаем

$$\frac{d\Delta n}{dt} + M \frac{\gamma_n \gamma_p (\Delta n + n_0 + p_0)}{\gamma_p (\Delta n + p_0 + P_{\text{вМ}}) + \gamma_n (\Delta n + n_0 + N_{\text{сМ}})} = k\beta I. \quad (9)$$

В уравнении (9) переменные разделяются и, например, для кривой спада фотопроводимости ( $k\beta I = 0$ ) с учетом начального условия  $\Delta n = \Delta n_{\text{сМ}}$  при  $t = 0$  имеем

$$\frac{t}{\tau_{\infty}} = \left(1 - \frac{\tau_0}{\tau_{\infty}}\right) \ln \frac{\Delta n_{\text{сТ}} + n_0 + p_0}{\Delta n + n_0 + p_0} - \frac{\tau_0}{\tau_{\infty}} \ln \frac{\Delta n}{\Delta n_{\text{сТ}}}. \quad (10)$$

\* Величины  $N_{\text{сМ}}$  и  $P_{\text{вМ}}$  (которые в (1) обозначаются через  $n_1$  и  $p_1$ ) имеют смысл эффективных плотностей электронных и дырочных состояний в разрешенных зонах, приведенных к уровню ловушек  $M$  (6).

\*\* Возможность предположения  $dn/dt = dp/dt$  следует из строгой количественной оценки, которая не приводится за недостатком места.

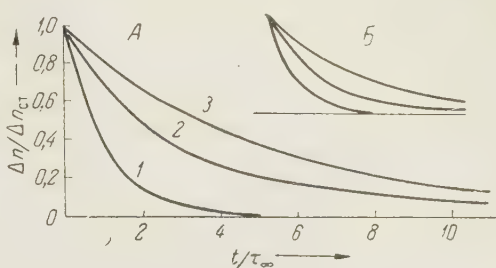


Рис. 2. А. 1 —  $e^{-t/\tau_{\infty}}$ , 2 — релаксационная кривая по формуле (10), 3 —  $e^{-t/\tau_0}$ . Б. Средняя кривая — осциллограмма спада концентрации при уровне инжекции  $\Delta n_{\text{сТ}}/(n_0 + p_0) = 4$  и  $\tau_0/\tau_{\infty} = 5$ ; верхняя и нижняя кривые — осциллограммы экспонент с постоянными времени соответственно  $\tau_0$  и  $\tau_{\infty}$

Образую  $\tau_{\text{мг}} = - \frac{\Delta n}{d \Delta n / dt}$ , можно получить

$$\begin{aligned} \tau_{\text{мг}} &= \frac{\gamma_p (\Delta n + p_0 + P_{vM}) + \gamma_n (\Delta n + n_0 + N_{cM})}{M \gamma_n \gamma_p (\Delta n + n_0 + p_0)} = \\ &= \tau_{n0} \frac{\Delta n + p_0 + P_{vM}}{\Delta n + n_0 + p_0} + \tau_{p0} \frac{\Delta n + n_0 + N_{cM}}{\Delta n + n_0 + p_0}. \end{aligned} \quad (11)$$

Нетрудно видеть, что, аналогично стационарному случаю, (11) может быть переписано в виде

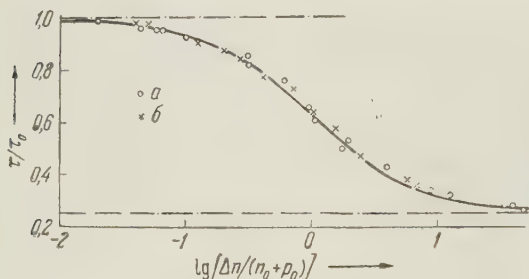
$$\tau_{\text{мг}} = \tau_0 \frac{1 + a \Delta n}{1 + c \Delta n}. \quad (12)$$

Поскольку  $\Delta n$  — переменная концентрация неравновесных носителей — меняется в процессе релаксации,  $\tau_{\text{мг}}$  также переменен. Полученное в (1) выражение для  $\tau_{\text{ст}}$  является предельным случаем (12).

Итак, в рассматриваемом случае малого числа ловушек время жизни определяется только концентрацией неравновесных носителей, и мгновенное значение времени жизни при некотором  $\Delta n_{\text{мг}}$  равно стационарному времени жизни при той же стационарной концентрации  $\Delta n_{\text{ст}} = \Delta n_{\text{мг}}$  \*.

Так как спадание концентрации происходит при  $\Delta n \gg n_0 + p_0$  с постоянной времени  $\tau_{\infty}$ , а при  $\Delta n \ll n_0 + p_0$  с  $\tau_0$ .

Рис. 3. Сплошная линия — теоретическая зависимость  $\tau_{\text{мг}} = f(\Delta n)$  по формуле (12). а — экспериментальные значения  $\tau_{\text{ст}} = f(\Delta n_{\text{ст}})$ , б — экспериментальные значения  $\tau_{\text{мг}} = f(\Delta n)$



то кривая релаксации заключена между экспонентами  $e^{-t/\tau_{\infty}}$  и  $e^{-t/\tau_0}$ .

На рис. 2 А приведена построенная на основании (10) релаксационная кривая для уровня инжекции  $\Delta n_{\text{ст}} / (n_0 + p_0) = 4$  при соотношении  $\tau_0/\tau_{\infty} = 5$ . Там же для сравнения показаны две экспоненты  $e^{-t/\tau_0}$  и  $e^{-t/\tau_{\infty}}$ . В начале релаксации (при достаточном уровне инжекции) кривая близка к первой экспоненте, затем, по мере рекомбинации, отдаляется от нее, приближаясь ко второй. Отметим, что этот переход совершается плавно, без точек перегиба, так как из (10) видно, что  $d^2t/d(\Delta n)^2$  знака не меняет при любых  $\tau_0/\tau_{\infty}$  и  $\Delta n/(n_0 + p_0)$ .

§ 2. Экспериментальная проверка. Экспериментально наблюдаемые кривые спада фотопроводимости (при освещении П-импульсами) качественно соответствуют решению (10). Они имеют при достаточном уровне инжекции неэкспоненциальный характер и лежат между экспонентами, соответствующими предельным значениям времени жизни (см. осциллограмму рис. 2 Б).

Для количественной проверки правильности соотношения (12) кривые релаксации фотопроводимости фотографировались и в нескольких точках спадающих ветвей осциллограмм определялись  $d\Delta n/dt$  и  $\Delta n$  и вычислялось

$$\tau_{\text{мг}} = - \frac{\Delta n}{d \Delta n / dt}. \quad \text{При этом, чтобы наблюдаемый сигнал был пропор-}$$

\* Очевидно, что такое равенство  $\tau_{\text{ст}}$  и  $\tau_{\text{мг}}$ , которое получается при малом числе ловушек, в других случаях может не иметь места. Действительно, если, например, время установления равновесия между ловушками и зоной соизмеримо или превышает время жизни, то заполнение ловушек при одной и той же концентрации носителей в зоне будет различным в зависимости от того, является ли состояние с данной концентрацией стационарным или оно достигнуто в ходе релаксации. Следовательно, вообще говоря,  $\tau_{\text{ст}}$  и  $\tau_{\text{мг}}$  будут различны, ибо  $\tau_{\text{мг}}$  зависит от „предыстории“.



дионален избыточной концентрации, сопротивление цепи задавалось много меньшим, чем сопротивление образца, и образец освещался по всей длине. Свет падал на образец перпендикулярно электрическому полю, причем толщина образца выбиралась меньше длины диффузионного смещения, чтобы концентрация неравновесных носителей во всех точках образца была одинакова\*.

Уровень инжекции  $\Delta n_{ст}/(n_0 + p_0)$  определялся в режиме постоянного тока (большое добавочное сопротивление в цепи) по изменению проводимости образца при освещении. Проводимость измерялась зондовым способом, причем для исключения влияния возможной фото-э.д.с. у зондов измерение падения напряжения между ними проводилось при двух направлениях тока через образец и бралась полусумма значений.

Кроме зависимости значения  $\tau_{мг} = f(\Delta n)$ , была также получена зависимость  $\tau_{ст} = f(\Delta n_{ст})$ . Для измерения  $\tau_{ст} = f(\Delta n_{ст})$  уровень инжекции задавался постоянной подсветкой, на которую накладывался слабый световой П-импульс. Постоянная времени результирующего сигнала определялась методом «тауметра»<sup>(2)</sup> и принималась за  $\tau_{ст}$ . Значения  $\tau_{мг}(\Delta n)$  и  $\tau_{ст}(\Delta n_{ст})$  совпадают и хорошо ложатся на теоретическую кривую (12) при соотношении  $a/c = \tau_{\infty}/\tau_0 = 1/4$  (см. рис. 3).

Кроме зависимостей  $\tau_{мг} = f(\Delta n)$  и  $\tau_{ст} = f(\Delta n_{ст})$  была непосредственно исследована зависимость фотопроводимости от интенсивности света. Полученные при этом экспериментальные результаты иллюстрируются точками на рис. 4, которые хорошо совпадают с теоретической кривой  $a/c = \tau_{\infty}/\tau_0 = 1/4$ .

Таким образом, можно констатировать хорошее соответствие всех экспериментальных результатов теоретическим соотношениям (4), (10) и (12)\*\*.

Физико-технический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
23 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> W. Shockley, W. T. Read, Phys. Rev., 87, № 5, 835 (1952); Сборн. Полупроводниковые электронные приборы, ИЛ, № 15, 121, 1953. <sup>2</sup> Н. А. Толстой, П. П. Феодоров, Усп. физ. наук, 41, № 1, 44 (1950). <sup>3</sup> Э. И. Адирович, Г. М. Гуро, ДАН, 108, № 3, 417 (1956). <sup>4</sup> G. K. Wertheim, Phys. Rev., 109, № 4, 1086 (1958). <sup>5</sup> Г. М. Гуро, ЖЭТФ, 33, в. 1(7), 158 (1957). <sup>6</sup> С. М. Рывкин, Полупроводники в науке и технике, Изд. АН СССР, 2, гл. 22, 1958.

\* Невыполнение этого условия приведет к тому, что значения  $\tau_{мг}(\Delta n)$  в областях образца, по-разному удаленных от передней освещаемой поверхности, будут неодинаковыми, и кривая релаксации в каждый момент времени будет определяться «набором»  $\tau_{мг}$ .

\*\* Совпадение экспериментальных результатов с предсказаниями теории рекомбинации на однозарядных центрах свидетельствует о том, что в наших условиях (когда центры, вероятно, были многозарядными) на рекомбинацию практически влияли локальные состояния с одной энергией (соответствующей переходам между двумя «смежными» зарядовыми состояниями), число которых оставалось постоянным.

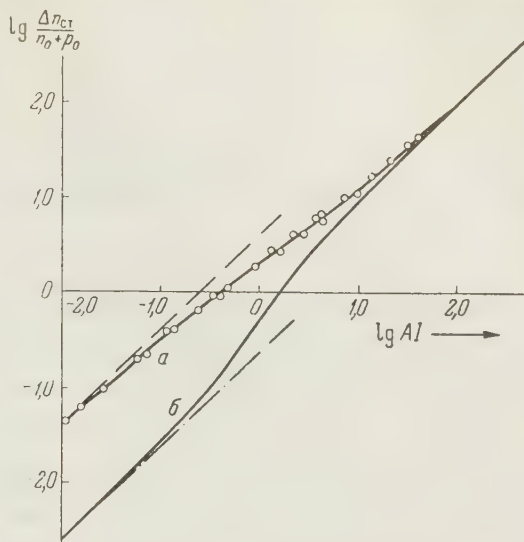


Рис. 4. Сплошные линии —  $\lg [\Delta n_{ст} / (n_0 + p_0)] = f(AI)$  по формуле (4) ( $A = k\beta\tau_{\infty}/(n_0 + p_0)$ ). а — при  $\tau_0/\tau_{\infty} = 4$ , б — при  $\tau_0/\tau_{\infty} = 1/4$ ; точки — экспериментальные значения для образца с  $\tau_0/\tau_{\infty} = 4$



И. М. ТЕРНОВ и В. С. ТУМАНОВ

# ОБ ИЗЛУЧЕНИИ ПОЛЯРИЗОВАННОГО СВЕЯЩЕГОСЯ ЭЛЕКТРОНА

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 31 X 1958)

В настоящей работе мы исследуем излучение поляризованного релятивистского электрона в постоянном и однородном магнитном поле. Для этой цели оказывается целесообразным потребовать, чтобы волновая функция электрона, движущегося в магнитном поле:

$$A_x = -\frac{1}{2}yH, \quad A_y = \frac{1}{2}xH, \quad A_z = 0 \quad (1)$$

являлась решением уравнения Дирака, а также была собственной функцией оператора проекции спина на кинетический импульс

$$(\vec{\sigma}\mathbf{P})\psi = \vec{\sigma}(-i\hbar\nabla + \frac{e}{c}\mathbf{A})\psi = \hbar k_z\psi. \quad (2)$$

Целесообразность такого выбора волновой функции объясняется тем, что ориентация спина электрона по отношению к направлению его движения в магнитном поле является сохраняющейся величиной.

В цилиндрической системе координат  $r, \varphi, z$  стационарное решение уравнения Дирака с учетом (2) имеет вид

$$\psi_{1,3} = e^{-i\kappa t} \frac{e^{il\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \frac{e^{ik_z z}}{\sqrt{L}} f_{1,3}(r), \quad \psi_{2,4} = e^{-i\kappa t} \frac{e^{i(l+1)\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \frac{e^{ik_z z}}{\sqrt{L}} f_{2,4}(r), \quad (3)$$

$$f_{1,2,3,4} = e^{-\rho/2} \rho^{-l/2} \sqrt{\frac{2}{s!n!}} \begin{cases} \tilde{\alpha} A \sqrt{n} Q_s^l(\rho), \\ i\tilde{\alpha} B \rho^{1/2} Q_s^{l+1}(\rho), \\ \tilde{\beta} A \sqrt{n} Q_s^l(\rho), \\ i\tilde{\beta} B \rho^{1/2} Q_s^{l+1}(\rho) \end{cases} \quad (4)$$

(см. также (1)). Здесь  $Q_s^l(\rho)$  — полиномы Лагерра;  $\rho = \gamma r^2$ ;  $\gamma = eH/2c\hbar$ ;  $l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ,  $s = 0, 1, 2, \dots$  и  $n = l + s + 1$  — соответственно орбитальное, радиальное и главное квантовые числа.

$$\begin{aligned} \tilde{\alpha} &= \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 + \frac{k_0}{K}\right)}, & \tilde{\beta} &= \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{k_0}{K}\right)}, \\ A &= \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 + \zeta \frac{k_z}{k}\right)}, & B &= \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 - \zeta \frac{k_z}{k}\right)}, \end{aligned} \quad (5)$$

причем энергия электрона связана с главным квантовым числом соотношением  $E = c\hbar K = c\hbar \sqrt{k_0^2 + k_z^2 + 4\gamma n}$ , а проекция спина на кинетический импульс равна  $\zeta \hbar k$ ,  $k = \sqrt{K^2 - k_0^2}$ . Квантовое число  $\zeta = \pm 1$  характеризует две возможные ориентации спина электрона по отношению к направлению его движения: поляризация спина по движению  $\zeta = 1$  и против движения  $\zeta = -1$ .

Интенсивность поляризованного излучения электрона при его спонтанном переходе из начального состояния  $n, s, k_z = 0$  в состояние  $n' = n - \nu, s', k'_z$  имеет вид (см. (1-3))

$$W_{nn'ss'}^{(i)} = \frac{ce^2}{2\pi} \oint d\Omega \kappa^2 S_i \delta(K - K' - \kappa) d\kappa, \quad (6)$$

где величина  $S_i$  связана с матричными элементами матриц Дирака

$$\vec{\alpha} = \int \psi_{n'}^+ e^{-i\kappa r} \vec{\alpha} \psi_n d^3x,$$

причем значок  $i$  характеризует состояние поляризации фотонов (3). В частности,

$$S_2 = |\bar{\alpha}_1|^2 \quad (7)$$

характеризует излучение фотонов, вектор поляризации которых (вектор электрического поля) лежит в плоскости орбиты,

$$S_3 = |\bar{\alpha}_2|^2 \cos^2 \theta + |\bar{\alpha}_3|^2 \sin^2 \theta - 2 \bar{\alpha}_2^+ \bar{\alpha}_3 \sin \theta \cos \theta \quad (8)$$

описывает излучение фотонов с вектором поляризации, практически перпендикулярным плоскости орбиты (3).

В случае исследования круговой поляризации величина  $i$  принимает также два значения  $i = 1, -1$ :

$$S_\lambda = \frac{1}{2} \{ S_2 + S_3 + i\lambda [\cos \theta (\bar{\alpha}_1^+ \bar{\alpha}_2 - \bar{\alpha}_2^+ \bar{\alpha}_1) - \sin \theta (\bar{\alpha}_1^+ \bar{\alpha}_3 - \bar{\alpha}_3^+ \bar{\alpha}_1)] \}, \quad (9)$$

причем  $\lambda = 1$  соответствует фотону с правой круговой поляризацией, а  $\lambda = -1$  — с левой,

Матричные элементы матриц Дирака оказываются пропорциональными функциями Лагерра (1, 4):

$$I_{n,n'}(x) = \frac{x^{(n-n')/2} e^{-x/2}}{\sqrt{n!n'!}} Q_{n'-n'}^n(x), \quad x = \frac{\kappa^2 \sin^2 \theta}{4\gamma}. \quad (10)$$

В частности, например,

$$\begin{aligned} |\bar{\alpha}_1|^2 &= \frac{1}{2} I_{ss'}^2 C(\zeta, \zeta') F_1(\zeta, \zeta'), \\ |\bar{\alpha}_2|^2 &= \frac{1}{2} I_{ss'}^2 C(\zeta, \zeta') F_2(\zeta, \zeta'), \end{aligned} \quad (11)$$

где коэффициент  $C$  равен

$$C(\zeta, \zeta') = \tilde{\alpha}'^2 \tilde{\beta}^2 + \tilde{\beta}'^2 \tilde{\alpha}^2 + 2 \tilde{\alpha} \tilde{\alpha}' \tilde{\beta} \tilde{\beta}' \zeta \zeta' = \frac{KK' - k_0^2 + kk', \zeta \zeta'}{4 KK'}, \quad (12)$$

а функции  $F_1$  и  $F_2$  имеют, соответственно, выражения

$$\begin{aligned} F_1(\zeta, \zeta') &= A'^2 I_{n,n'-1}^2 + B'^2 I_{n-1,n'}^2 - 2 A' B' \zeta \zeta' I_{n,n'-1} I_{n-1,n'}, \\ F_2(\zeta, \zeta') &= A'^2 I_{n,n'-1}^2 + B'^2 I_{n-1,n'}^2 + 2 A' B' \zeta \zeta' I_{n,n'-1} I_{n-1,n'}. \end{aligned} \quad (13)$$

Оценим прежде всего интенсивность излучения при переходах с изменением поляризации спина. Как было показано в (2), в классическом приближении матричные элементы (11) принимают вид

$$|\bar{\alpha}_1|^2 = \beta^2 J_\nu'^2(\nu \beta \sin \theta), \quad |\bar{\alpha}_2|^2 = \sin^{-2} \theta J_\nu^2(\nu \beta \sin \theta). \quad (14)$$

В максимуме излучения  $\theta \sim \pi/2$ ,  $\nu \sim (E/mc^2)^3$ ; поэтому, согласно известному асимптотическому поведению функций Бесселя большого индекса:  $J_\nu(\nu) \sim \nu^{-1/2}$ ,  $J_\nu'(\nu) \sim \nu^{-2/2}$ , имеем:

$$F_2(\zeta, \zeta') \sim \frac{1}{1-\beta^2} F_1(\zeta, \zeta'). \quad (15)$$

Далее, в случае переходов с изменением поляризации электронов ( $\zeta' = -\zeta$ ), коэффициент  $C(\zeta, \zeta')$  (12) имеет порядок

$$C \cong \frac{k_0^2 x^2}{4K^4} \sim (1 - \beta^2) \xi^2. \quad (16)$$

где

$$\xi = \frac{\hbar}{mcR} \left( \frac{E}{mc^2} \right)^2. \quad (17)$$

Опуская в формулах (13) квантовые поправки для случая переходов с изменением поляризации спина и учитывая соотношение (15), получим

$$F_1(\zeta, -\zeta) = F_2(\zeta, \zeta) \cong \frac{1}{1 - \beta^2} F_1(\zeta, \zeta). \quad (18)$$

Таким образом, интенсивность излучения, связанного с деполяризацией, оказывается значительно меньше соответствующей величины для переходов с сохранением поляризации:

$$W(\zeta, -\zeta) \sim \xi^2 W(\zeta, \zeta) \quad (19)$$

(см. также (2, 5, 6)\*). В дальнейшем мы предполагаем сохранить в вычислениях члены первого порядка по постоянной Планка  $\hbar$ , поэтому мы опускаем переходы с деполяризацией электронного спина и во всех выражениях для матричных элементов полагаем  $\zeta' = \zeta$ .

Для исследования углового распределения интенсивности излучения необходимо произвести обычную аппроксимацию матричных элементов (3, 4) и просуммировать выражение (6) по всем гармоникам  $\nu$  и радиальным переходам. Тогда оказывается, что

$$\begin{aligned} \frac{dW^{(2)}}{dy} &= \frac{3}{2} W_{\text{кл}} \left\{ \frac{7}{16} \frac{1}{(1+y^2)^{3/2}} - \frac{20}{\pi\sqrt{3}} \frac{1}{(1+y^2)^4} \xi - \frac{35}{32} \frac{y}{(1+y^2)^{5/2}} \zeta \xi \right\}, \\ \frac{dW^{(3)}}{dy} &= \frac{3}{2} W_{\text{кл}} \left\{ \frac{5}{16} \frac{y^2}{(1+y^2)^{7/2}} - \frac{16}{\pi\sqrt{3}} \frac{y^2}{(1+y^2)^5} \xi - \frac{35}{32} \frac{y}{(1+y^2)^{5/2}} \zeta \xi \right\}, \\ \frac{dW^{(\lambda)}}{dy} &= \frac{3}{4} W_{\text{кл}} \left\{ \frac{7}{16} \frac{1}{(1+y^2)^{3/2}} + \frac{5}{16} \frac{y^2}{(1+y^2)^{7/2}} - \left( \frac{16}{\pi\sqrt{3}} \frac{y^2}{(1+y^2)^5} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{20}{\pi\sqrt{3}} \frac{1}{(1+y^2)^4} + \frac{35}{16} \frac{y}{(1+y^2)^{5/2}} \zeta \right) \xi + \lambda \left[ \frac{4}{\pi\sqrt{3}} \frac{y}{(1+y^2)^3} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \left( \frac{105}{16} \frac{y}{(1+y^2)^{5/2}} + \frac{20}{3\sqrt{3}\pi} \frac{1}{(1+y^2)^4} \zeta + \frac{16}{3\sqrt{3}\pi} \frac{y^2}{(1+y^2)^5} \zeta \right) \xi \right] \right\}. \end{aligned}$$

В этих формулах  $W_{\text{кл}} = \frac{2}{3} \frac{e^2 c}{R^2} \left( \frac{E}{mc^2} \right)^4$ ,  $\xi$  определена соотношением (17), а переменная  $y = -\cos \theta / \sqrt{1 - \beta^2}$ .

Интегрируя выражение (6) по углу  $\theta$ , получим спектральный состав излучения:

$$\begin{aligned} W^{(2)}(\nu) d\nu &= \frac{9\sqrt{3}}{16\pi} W_{\text{кл}} \left\{ \int_z^\infty K_{3/2}(x) dx + K_{3/2}(z) + (zK_{3/2}(z) - 3z^2K_{5/2}(z)) \xi \right\} z dz, \\ W^{(3)}(\nu) d\nu &= \frac{9\sqrt{3}}{16\pi} W_{\text{кл}} \left\{ \int_z^\infty K_{3/2}(x) dx - K_{3/2}(z) - zK_{5/2}(z) \xi \right\} z dz, \\ W^{(\lambda)}(\nu) d\nu &= \frac{9\sqrt{3}}{16\pi} W_{\text{кл}} \left\{ \int_z^\infty K_{3/2}(x) dx \left( 1 - \frac{3}{2} \lambda \zeta \xi z \right) - \frac{3}{2} z^2 K_{5/2}(z) \xi \right\} z dz, \end{aligned} \quad (21)$$

\* В работах (5, 6) спиновые состояния электрона характеризовались проекцией спина на направление магнитного поля. Однако при этом следует учесть, что в релятивистском случае проекция спина на направление магнитного поля не является интегралом движения, а среднее значение этой величины быстро убывает с ростом энергии  $\sigma_z \sim mc^2/E$ .

чем переменная  $z$  связана с номером гармоники соотношением

$$z = \frac{2}{3} \frac{\omega}{\omega_0} \left( \frac{mc^2}{E} \right)^3 = \frac{2}{3} v \left( 1 + \frac{v}{4\pi} \right) (1 - \beta^2)^{3/2}. \quad (22)$$

Наконец, для интегральной интенсивности излучения мы получаем выражения

$$\begin{aligned} W^{(2)} &= W_{\text{кл}} \left( \frac{7}{8} - \frac{50\sqrt{3}}{16} \xi \right), & W^{(3)} &= W_{\text{кл}} \left( \frac{1}{8} - \frac{5\sqrt{3}}{16} \xi \right), \\ W^{(\lambda)} &= \frac{1}{2} W_{\text{кл}} \left( 1 - \frac{55\sqrt{3}}{16} \xi - \frac{55\sqrt{3}}{48} \lambda \xi \xi \right). \end{aligned} \quad (23)$$

При  $\xi \rightarrow 0$  эти формулы совпадают с классическим приближением rays (<sup>3</sup>). Суммирование формул по поляризациям фотонов и усреднение по новым состояниям приводит к результатам, полученным в (<sup>4</sup>).

Из выражений (20) — (23) следует, что поляризация электрона сказывается в членах порядка  $\hbar$ , хотя, как мы уже отмечали выше, излучение переориентацией спина имеет порядок  $\hbar^2$ .

Относительная поляризация  $\delta = \frac{W^{(-1)} - W^{(1)}}{W^{(-1)} + W^{(1)}}$  для излучения поляризованного пучка, в отличие от излучения неполяризованных электронов, не исчезает и имеет порядок  $\xi\xi$ . Любопытно, что этот чисто квантовый эффект является общим также и для излучения Черенкова (<sup>7</sup>).

Авторы выражают благодарность проф. А. А. Соколову и проф. Д. Д. Иванко за дискуссию постановки задачи и ее результатов.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
24 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Соколов, И. М. Тернов, ДАН, 92, 537 (1953). <sup>2</sup> А. А. Соколов, А. Н. Матвеев, И. М. Тернов, ДАН, 102, 65 (1955). <sup>3</sup> А. А. Соколов, И. М. Тернов, ЖЭТФ, 31, 473 (1956). <sup>4</sup> А. А. Соколов, Н. П. Клейменов, И. М. Тернов, ДАН, 89, 665 (1955). <sup>5</sup> А. Ф. Максимов, Вестн. У, № 1, 95 (1957). <sup>6</sup> Ю. Ф. Орлов, С. А. Хейфец, ЖЭТФ, 35, 513 (1958). <sup>7</sup> А. А. Соколов, Ю. М. Лоскутов, ЖЭТФ, 34, 1022 (1958).



И. Б. БОРОВСКИЙ и С. А. ДИЦМАН

## ЛОКАЛЬНАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

(Представлено академиком С. А. Векшинским 3 XI 1958)

В методе локального рентгеноспектрального исследования химического состава вещества <sup>(1)</sup>, получившем развитие в последние годы, характеристическое рентгеновское излучение возбуждается электронным зондом диаметром 2—5  $\mu$ , локальная чувствительность этого метода  $10^{-13}$  —  $10^{-15}$  г, температура исследуемой области объекта ниже 40°.

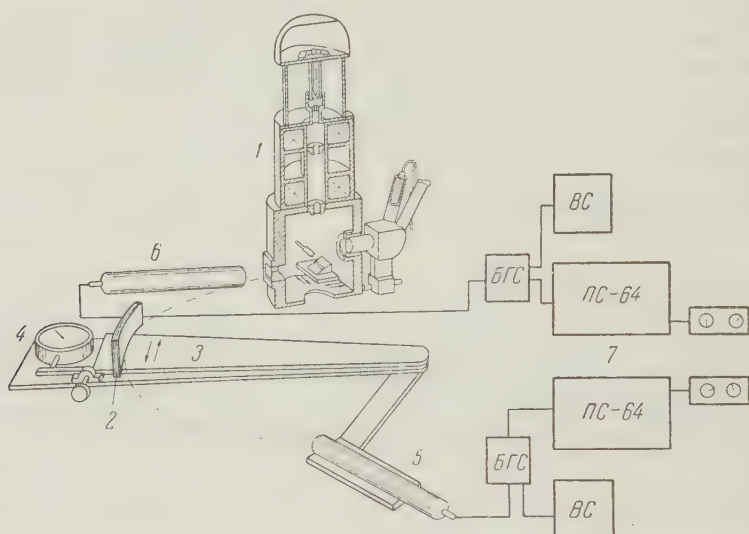


Рис. 1. Микрофокусный рентгеновский спектрограф. 1 — микрофокусная трубка, 2 — кристалл, 3 — рычаг кристаллодержателя, 4 — индикатор перемещения кристалла, 5 — счетчик излучения, 6 — мониторный счетчик, 7 — регистрирующее устройство

В настоящей работе показаны новые возможности исследования электронного энергетического спектра конденсированных систем с помощью микрофокусной рентгеновской спектроскопии по изучению тонкой структуры линий испускания.

Принципиальная схема микрофокусного рентгеновского спектрографа дана на рис. 1. В спектрографе использован метод фокусировки излучения Капицы — Йогана. Кристалл кварца имеет ориентировку (1010) и радиус изгиба 500 мм. Микроисточник рентгеновского излучения диаметром 5  $\mu$  помещен на круг Роуланда. Электромагнитная система, формирующая электронный зонд, объектная камера и блоки питания микрофокусной рентгеновской трубки аналогичны соответствующим узлам установки РСАШ-2<sup>(2)</sup>. Малая мощность, потребляемая микрофокусной рентгеновской трубкой (несколько ватт), существенно упрощает вопросы стабилизации и регистрации интенсивности рентгеновского излучения.

Рассмотрение условий отражения излучения от кристалла показывает, что для каждого фиксированного положения микрофокусного источника излучения относительно изогнутого кристалла (при малой длине рабочей поверхности кристалла 2—2,5 мм) будет отражаться строго монохроматический пучок лучей. Монохроматичность отраженного пучка определяется шириной кривой отражения изогнутого кристалла. Эта величина значительно меньше интервала частот, соответствующего любой из исследуемых линий рентгеновского спектра. Исследование формы и положения эмиссионной линии сводится к регистрации интенсивности отраженного от кристалла излучения при последовательном изменении угла падения излучения на

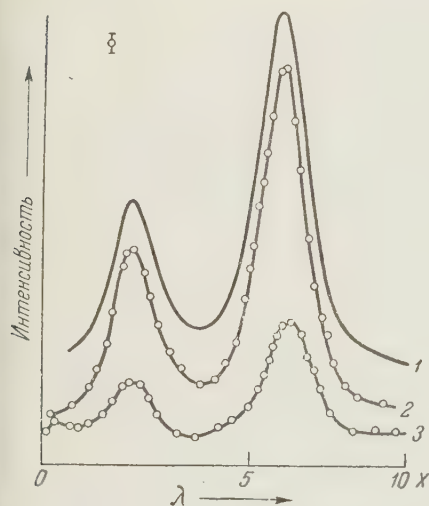


Рис. 2. Линии  $K\alpha_{1\alpha_2}$  железа, полученные: 1 — на спектрографе по Иогану (фотографический метод); 2 — на микрофокусном рентгеновском спектрографе; 3 — на микрофокусном рентгеновском спектрографе для  $\theta$ -фазы сплава Fe — Zn

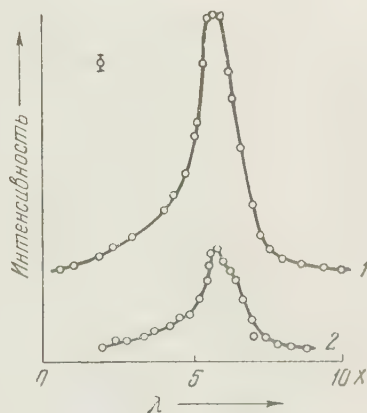


Рис. 3. Линия  $K\beta_1$  железа: 1 — для чистого железа, 2 — для  $\theta$ -фазы сплавов Fe — Zn

кристалл в пределах интервала углов, соответствующих исследуемой линии. В новом спектрографе при фиксированном положении микроисточника это осуществлялось поворотом кристалла, установленного на специальном рычаге, по кругу Роуланда. Перемещение кристалла отсчитывалось по индикатору с точностью 0,01 мм. Большая величина входного окна счетчика (диаметр 10 мм) и специфические особенности отражения излучения от кристалла позволили оставлять счетчик неподвижным при исследовании в узком интервале длин волн. Стабильность излучения микрофокусной рентгеновской трубки контролировалась монитором.

Сравнение ширины и формы линий рентгеновского спектра, полученных на микрофокусном спектрографе и на обычном приборе в одинаковых условиях, дано на рис. 2. Из него видно полное совпадение этих параметров.

На рис. 2 и 3 приведены примеры исследования линий  $K\alpha_{1\alpha_2}$  и  $K\beta_1$  железа в  $\theta$ -фазе сплавов Fe — Zn (около 6% Fe), полученной в контактном диффузионном слое исходных металлов (отжиг в течение 4 час. при 290°). Сравнение параметров линий в  $\theta$ -фазе и исходном Fe показывает уменьшение индекса асимметрии  $K$  до 1,3 и изменение формы линий  $K'_{\beta_1}$ .

Применение микрофокусного рентгеновского спектрографа позволяет методически по-новому подойти к изучению тонкой структуры рентгеновских спектров испускания диаграмм состояний простых и более сложных металлических систем, путем использования диффузионных слоев полученных в контакте двух металлов, металла и сплава и т. д. Как показано в (3),

в этом случае в диффузионном слое двух элементов при определенных условиях могут быть получены все фазы, характеризующие диаграммы состояний этих элементов. Определяя изменение концентрации элементов в диффузионном слое и подводя под электронный зонд участки диффузионного слоя, соответствующие различным фазам, можно на одном образце исследовать тонкую структуру рентгеновских спектров испускания атомов в любой из фаз (непрерывном твердом растворе) изучаемой диаграммы состояний через малые интервалы концентраций компонентов сплава (0,5—0,1%).

Институт металлургии им А. А. Байкова  
Академии наук СССР

Поступило  
2 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. Castaing, Rech. Aeronautique, 9—10, 41 (1952); R. Castaing, A. Guinier, Anal. Chem., 25, 724 (1953); И. Б. Боровский, Проблемы металлургии, Изд. АН СССР, 1953. <sup>2</sup> И. Б. Боровский, Н. П. Ильин, Зав. лаб., № 10, 1234 (1957). <sup>3</sup> И. Б. Боровский, И. Д. Марчукова, ДАН, 125, № 4 (в печати).

Я. Е. ГЕГУЗИН

## О ДИФфуЗИОННОЙ АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 6 X 1958)

1. Известно, что в металлах гальванического происхождения при прочих равных условиях диффузионные процессы происходят со скоростью, существенно большей, чем в металлах, полученных литьем, проковкой и прошедших высокотемпературный отжиг («равновесные» объекты). Особенно отчетливо повышенная диффузионная активность металлов гальванического происхождения проявляется в процессе спекания пористых прессовок (<sup>1-3</sup>), состоящих из порошков, полученных гальваническим путем. Прямые измерения коэффициентов гетеродиффузии, проводившиеся на слоистых образцах, полученных гальваническим путем, также свидетельствуют (<sup>13</sup>) о том, что в указанном выше смысле диффузионная активность металлов гальванического происхождения повышена. Заметим, что это повышение, количественно характеризуемое величиной  $\chi = D_i/D_0$  ( $D_i$  — коэффициент самодиффузии в металле гальванического происхождения,  $D_0$  — коэффициент самодиффузии при тех же условиях в «равновесном» металле), оказывается (<sup>2</sup>) достигающим 2—3 порядков.

В настоящей статье мы сообщим некоторые экспериментальные данные и рассмотрим вопрос о возможных причинах повышенной диффузионной активности металлов гальванического происхождения. Рассмотрение этого вопроса может способствовать выяснению деталей процесса спекания прессовок «активных» порошков. Кроме того, причины повышения диффузионной активности в металле гальванического происхождения могут оказаться близкими к причинам, определяющим аналогичное, но менее ярко выраженное повышение диффузионной активности в обычных металлах и сплавах с искаженной кристаллической решеткой.

2. Установлено, что усадка пористой прессовки из «активных» порошков в изотермических условиях происходит с убывающей со временем скоростью. Согласно существующим представлениям (<sup>4,5</sup>), это является следствием уменьшения коэффициента самодиффузии при заживлении искажений, т. е. убывания диффузионной активности порошков со временем изотермического отжига.

Для получения сведений о причине повышенной диффузионной активности и процессе ее уменьшения нами были проведены опыты по спеканию на моделях, составленных из проволочек гальванического происхождения, т. е. полученных по той же технологии, что и «активные» порошки. Такие модели, сохраняя наглядность широко применявшихся ранее (<sup>6-9</sup>) и отличаясь от них неравновесностью кристаллической решетки, являются промежуточными между моделями с неискаженной решеткой и реальными порошковыми прессовками.

Проволочки гальванического происхождения получались отложением меди из кислой ванны на тонкую медную проволочку (50—70 $\mu$ ), которая передвигалась вдоль оси медного цилиндрического электрода. В нашей ванне непрерывного действия отложение меди производилось при



$J = 5a/dm^2$  и при скорости движения нити  $v = 3 \cdot 10^{-2}$  см/сек. После процесса калибровки, проводившегося для сглаживания поверхностных неровностей, проволока наматывалась на медные катушки ( $d = 8$  мм). После отжига катушек с проволокой металлографически изучалось их поперечное сечение, в котором проволоки имитируют порошинки, а зазоры между ними — поры.

Параллельно исследовались образцы трех различных типов: из проволоки гальванического происхождения, из обычной проволоки и комбинированные — с чередованием слоев обычной и гальванической проволоки. Отжиг производился при температурах 750, 870 и 1020°. Типичные структуры изображены на рис. 1 и 2 (см. вклейку к стр. 1009).

При рассмотрении микроструктур сделаны следующие качественные наблюдения.

1) Проволочки гальванического происхождения припекаются более быстро, чем обычные, о чем можно судить по величине хорд, вдоль которых осуществляется припекание.

2) Средний линейный размер пор, возникающих при отжиге проволоки гальванического происхождения, со временем растет, причем видимые поры располагаются между элементами микроструктуры.

3) Рекристаллизация металла покрытия протекает со скоростью меньшей, чем скорость рекристаллизации металла основы (<sup>1</sup>), вследствие чего структурная индивидуальность покрытия и основы сохраняются до далеких стадий процесса спекания. У гальванического покрытия зерно оказывается более мелким не только в тех местах, где макроскопическая пористость является видимой причиной торможения роста зерна, но и там, где металлографически пористость не обнаруживается.

Следя за временной зависимостью размера  $Y$  хорды, вдоль которой произошло припекание контактирующих проволочек, и имея в виду (<sup>5</sup>), что время припекания  $t$ , коэффициент самодиффузии  $D$  и величина хорды связаны соотношением  $D \sim Y^4/t$ , можно получить сведения о величинах  $\chi$  и  $\lambda = Q_i/Q_0$  ( $Q_i$  и  $Q_0$  — энергии активации процесса самодиффузии соответственно в гальваническом и «равновесном» металле), приведенные в табл. 1. Из табл. 1

Таблица 1

Т-ра в °C	$\chi$	$\lambda = \frac{Q_i}{Q_0}$
750	100	1,30
870	15	1,14
1020	4	1,07

следует, что  $\chi$  и  $\lambda$  убывают с ростом температуры отжига, оставаясь больше единицы вплоть до температур, близких к температуре плавления.

3. Перед тем как обратиться к обсуждению результатов, напомним, что, как следует из рентгенографических (<sup>14</sup>) и калориметрических (<sup>15</sup>) опытов, в меди гальванического происхождения имеются микроискажения кристаллической решетки, замечающиеся при повышенных температурах и обнаруживаемые до  $T \simeq 700^\circ$ . Имея в виду этот факт и

результаты, изложенные в п. 2, причины повышенной диффузионной активности металла гальванического происхождения можно представить следующим образом.

Диффузионная активность в области различных температур может обуславливаться существенно различными причинами. В области температур, при которых идет процесс залечивания микроискажений и разрядки дислоцированных областей, решетка обогащается избыточными вакансиями (<sup>5</sup>), наличие которых обуславливает повышенное значение коэффициента самодиффузии. Блуждая по решетке, избыточные вакансии оседают на различного рода примесях (границы раздела макро- и микроструктуры), образуя весьма развитую сеть свободных поверхностей и макроскопических пор.

В области высоких температур, при которых микроискажения решетки практически залечились (вследствие истощения источника избыточных вакансий), повышенное значение коэффициента самодиффузии может обуславливаться тем, что вследствие наличия развитой сети свободных поверхностей

в металле заметный вклад в экспериментально наблюдаемый диффузионный поток вносит поверхностная диффузия. Именно этим обстоятельством и можно объяснить повышенный эффективный коэффициент самодиффузии в области высоких температуры плавления, когда микроискажения кристаллической решетки уже отсутствуют.

Вопрос о пересыщении решетки металла гальванического происхождения нами рассматривался ранее (<sup>10</sup>); при этом, используя данные о кинетике роста пор, мы показали, что имеют место значительные относительные пересыщения, величина которых убывает со временем изотермического отжига и с повышением температуры.

В процессе конденсации избыточных вакансий на границах элементов микро- и макроструктур (мозаичные блоки, зерна, микротрещины) появляется иная причина повышенной диффузионной активности, заключающаяся в наличии весьма развитой сети свободных поверхностей, диффузия по которым вносит значительный вклад в величину экспериментально наблюдаемого потока. Согласно такому представлению в этой области температур, строго говоря, наблюдаемый диффузионный поток есть сумма двух потоков: объемного и поверхностного, и экспериментально определяемый коэффициент самодиффузии есть линейная комбинация истинных коэффициентов диффузии — объемной и поверхностной\*:  $D_i \approx D_0 + \alpha D_n$ , где  $\alpha$  — величина, определяемая геометрией и плотностью расположения пронизывающих металл свободных поверхностей. В случае элементарной модели «активного» металла, согласно которой зерно можно представить совокупностью чередующихся слоев неискаженной решетки и плоских щелей (подобие гребешка),  $\alpha \sim \lambda/L$ , где  $\lambda$  — толщина слоя, в котором осуществляется поверхностная диффузия;  $L$  — ширина слоя металла, свободного от искажений. В таком приближении  $\chi \sim \frac{\lambda D_n}{L D_0}$ . В разумных предположениях  $\chi \sim 10^{-1} \div 10^2$ ,  $D_n/D_0 \sim 10^2 \div 10^3$  и  $\lambda \sim 10^{-6} \div 10^{-7}$  получаем  $L \sim 10^{-4} \div 10^{-5}$ , что также разумно (<sup>16, 17</sup>).

Согласно изложенным представлениям, на далеких стадиях процесса спекания так называемые «замкнутые» поры являются замкнутыми лишь в том смысле, что их наличие не обнаруживается опытами, в которых наблюдается газопроницаемость образца. В действительности же они в объектах, обладающих «активностью», оказываются связанными между собой и с внешней границей образца многочисленными микроскопическими капиллярами, линейные размеры сечения которых порядка межатомных расстояний. Поверхностная диффузия, осуществляющаяся вдоль этих капилляров, при высоких температурах вносит вклад в величину суммарного диффузионного потока, приводящего к объемной усадке пористого тела. Уменьшение объема «изолированной» поры вследствие диффузии по поверхности капилляров (микрополостей) подобно уменьшению объема мыльного пузыря, сидящего на соломинке, из которого под влиянием лапласовского давления выходит газ, с тем лишь отличием, что реальный газ перемещается через все сечение соломинки, а «газ» вакансий — по поверхности микрополостей.

Разумеется, лишено смысла говорить о строгой температурной границе, ниже которой «активность» металлов гальванического происхождения обуславливается наличием искажений, а выше — наличием свободных границ. Однако с повышением температуры относительная роль обоих механизмов изменяется так, как об этом говорилось выше.

Необходимо заметить, что роль развития (измельчения) субструктуры металла в увеличении его диффузионной активности ранее отмечалась как применительно к фазовым переходам (<sup>11</sup>), так и применительно к пластическому деформированию металлов (<sup>12</sup>)\*.

\* В грубом предположении, согласно которому «затеканием» поверхностного диффузионного потока в объем можно пренебречь.

\*\* Статья (<sup>16</sup>) появилась в печати, когда наша работа была уже завершена.

В заключение выражаю благодарность Н. Н. Овчаренко за помощь в проведении металлографической работы.

Харьковский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило  
4 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Ивенсен, ЖТФ, 20, в. 6 (1950). <sup>2</sup> Я. Е. Гегузин, В. М. Махонин, Б. Я. Пинес, Уч. зап. Харьковск. гос. унив., Тр. физ. отд., 4 (1953). <sup>3</sup> Б. Я. Пинес, Я. Е. Гегузин, ЖТФ, 24, в. 11 (1954). <sup>4</sup> Б. Я. Пинес, Уч. зап. Харьковск. гос. унив., Тр. физ. отд., 3 (1952). <sup>5</sup> Б. Я. Пинес, Усп. физ. наук, 52, в. 1 (1955). <sup>6</sup> С. Kuszinsky, J. Appl. Phys., 21, № 7 (1950). <sup>7</sup> С. Kuszinsky, Trans. AIME, 185, 969 (1949). <sup>8</sup> Я. Е. Гегузин, ЖТФ, 23, в. 9 (1953). <sup>9</sup> В. Alexander, R. Balluffi, Acta Met., 5, № 11 (1957). <sup>10</sup> Я. Е. Гегузин, Физ. мет. и металловед., 5, в. 3 (1957). <sup>11</sup> П. Л. Грузин, Е. В. Кузнецов, Г. В. Курдюмов, ДАН, 93, № 6 (1953). <sup>12</sup> С. З. Бокштейн, Т. И. Гудков, А. А. Жуховицкий, С. Т. Кишкин, ДАН, 121, № 6 (1958). <sup>13</sup> Э. Ф. Чайковский, ДАН, 112, № 4 (1957). <sup>14</sup> Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, Тез. докл. на рентгенографической конференции, Л., 1958. <sup>15</sup> Л. И. Гальперина, Я. Е. Гегузин, Б. Я. Пинес, И. В. Смушков, ДАН, 88, № 2 (1953). <sup>16</sup> В. И. Архаров, Тр. Инст. физ. мет., Свердловск, 20 (1958). <sup>17</sup> С. Д. Герцрик, С. Цицилиано, Сборн. Проблемы жаропрочности, 3, Изд. АН СССР, 1958.



М. И. ЧАЕВСКИЙ

# ВЛИЯНИЕ РАСПЛАВА ОЛОВА НА УСТАЛОСТНУЮ ПРОЧНОСТЬ ОБРАЗЦОВ СТАЛИ С КОНЦЕНТРАТОРАМИ НАПРЯЖЕНИЯ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 16 X 1958)

В последние годы уделяется большое внимание исследованию влияния расплавов легкоплавких металлов на свойства стали<sup>(1-4)</sup>.

В настоящей работе мы изучали влияние расплава олова на усталостную прочность образцов из углеродистой стали\* с концентраторами напряжения (рис. 1). Испытания проводились на спроектированной для этой цели машине. Принцип действия машины, основанный на круговом изгибе центробежной силой неподвижно закрепленного консольного образца, известен (см. (5, 6)). Эта машина позволила проводить испытания в различных

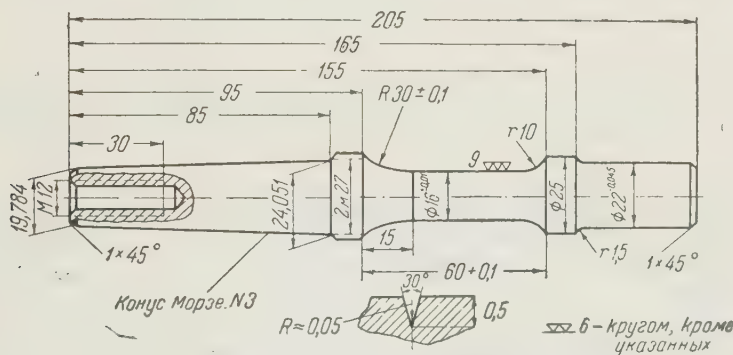


Рис. 1. Образец с концентратором напряжения для испытания на усталость

средах при обычных и повышенных температурах и определять с помощью специального удлинителя-динамометра и проволоочных датчиков сопротивления нагрузке, действующую на образец.

Опыты показали\*\* (рис. 2), что предел усталостной прочности испытанных образцов стали с концентраторами напряжения под воздействием расплава олова\*\*\* при  $t = 300^\circ$  увеличился по сравнению с пределом усталостной прочности на воздухе при той же температуре примерно на 50%.

На первый взгляд кажется, что полученный результат не согласуется с существующими представлениями, согласно которым прочность стальных образцов, находящихся в контакте со смачивающей жидкостью, должна

\* Углеродистая сталь марки СТ-35 в отожженном состоянии. Режим отжига: нагрев до  $1000^\circ$ ; выдержка в течение 1 часа; охлаждение вместе с печью.

\*\* Перед испытанием одна партия образцов была подвергнута лужению по следующей технологии: 1) промывка в бензине; 2) травление в чистой соляной кислоте в течение 8 мин.; 3) обработка в насыщенном цинком растворе соляной кислоты с выдержкой в течение 8 мин.; 4) погружение в ванну с расплавленным оловом, нагретым выше точки плавления на  $30-40^\circ$ , с выдержкой в течение 8 мин.

\*\*\* Во время испытания на усталость образцы находились в ванне с расплавленным оловом.



понижаться вследствие адсорбционного понижения поверхностной энергии ( $\gamma$ ,  $\sigma$ ). Однако более глубокий анализ показывает, что никакого противоречия нет. Действительно, из работ П. А. Ребиндера и сотр. ( $6-12$ ) известно, что под действием поверхностно-активных веществ пластичность металла может возрастать, если уровень нормальных напряжений не превосходит определенной величины. Начиная же с определенного, достаточно высокого уровня нормальных напряжений, металлы под действием адсорбционного эффекта начнут разрушаться хрупко. При этом прочностные свойства металлов падают.

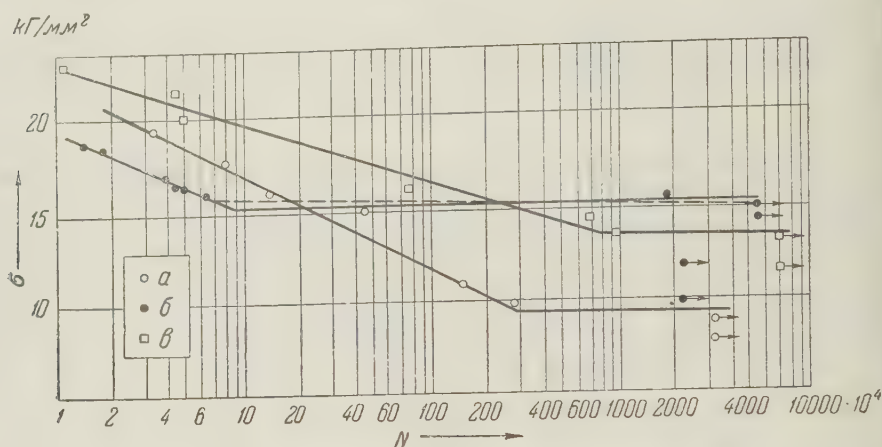


Рис. 2. Кривые усталостной прочности образцов с концентраторами напряжения при 300°: *а* — испытания на воздухе, *б* — испытания предварительно облуженных образцов в расплаве олова, *в* — испытания предварительно не облуженных образцов в расплаве олова

Следовательно, расплав олова, смачивая поверхность выточки концентратора, приводит к увеличению пластичности металла, а следовательно, уменьшению эффекта концентрации напряжения и к повышению усталостной прочности.

Как видно из рис. 2, кривые усталости предварительно облуженных образцов, испытанных в расплаве олова, и образцов, испытанных в воздухе имеют различный характер в зависимости от уровня напряжений. Кривая усталостной прочности предварительно облуженных образцов в пределах  $10^5 \div 5 \cdot 10^7$  циклов проходит над кривой усталостной прочности образцов, испытанных на воздухе, а в пределах  $0 \div 2 \cdot 10^5$  циклов взаимное расположение кривых меняется. Следовательно, в пределах  $10^5 \div 5 \cdot 10^7$  циклов вследствие увеличения пластичности металла, возрастает усталостная прочность облуженных образцов, а в пределах  $0 \div 2 \cdot 10^5$  циклов, вследствие повышения уровня нормальных напряжений, начинает проявляться адсорбционно-расклинивающий эффект, что приводит к понижению ограниченно выносливости облуженных образцов по сравнению с испытаниями на воздухе.

Одновременно с эффектом увеличения усталостной прочности, вследствие увеличения пластичности под действием расплава олова, возможно, имеет место и эффект «залечивания» концентратора расплавом олова. Сущность этого «залечивания» можно представить следующим образом. Известно, что жидкости в капиллярах обладают высокой объемной прочностью ( $14$ ). Если бы выточка концентратора, заполненная расплавом олова, представляла собой замкнутый сосуд, то расплав олова воспринимал бы воздействие внешней нагрузки как и основной металл, и концентрация напряжения была бы понижена. В действительности выточка концентратора не представляла собой замкнутого сосуда, и поэтому расплав олова при статическом нагруж

ии воспринимать действующей нагрузки не будет, однако при циклическом нагружении (в наших опытах 50 циклов/сек) он будет воспринимать часть внешней нагрузки, что, возможно, приведет к снижению концентрации напряжения.

Следует также учесть, что расплав олова предохраняет поверхность выточки концентратора от окисления, что также может способствовать повышению усталостной прочности облуженных образцов.

На основании изложенного можно предположить, что выносливость предварительно необлуженных образцов, испытанных в расплаве олова, должна быть при невысоких напряжениях ниже, чем выносливость предварительно облуженных образцов (худшие условия смачивания), а при повышенных напряжениях — выше. Проведенные опыты (рис. 2) это подтверждают.

Под действием коррозионных процессов предел усталостной прочности образцов, испытываемых в ванне с расплавом олова, с увеличением длительности испытаний будет несколько понижаться, как это указано на рис. 2 пунктирной прямой. Однако скорость этого процесса невелика.

Автор приносит глубокую благодарность акад. П. А. Ребиндеру, проф. В. И. Лихтману и проф. Г. В. Карпенко за постановку задачи и ряд ценных замечаний.

Институт машиноведения и автоматики  
Академии наук СССР

Поступило  
21 VIII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Я. М. Потак, П. М. Щеглаков, ЖТФ, 25, в. 5 (1955). <sup>2</sup> С. Т. Кишкин, В. В. Николенко, С. П. Ратнер, ЖТФ, 24, в. 8 (1954). <sup>3</sup> Н. А. Закс, С. К. Звягинцев, Р. Н. Ильина, П. Д. Хинский, Энергомашиностроение, № 9 (1956). <sup>4</sup> O. Shepard et al., US. Atomic Energy Comm. Rep., 1954, p. 32. <sup>5</sup> Н. В. Кудрявцев, Вестн. металлпромышл., 10—11 (1939). <sup>6</sup> J. McKeown, M. J. Mesh, L. H. Vack, Metallurgia, 38, № 227 (1948). <sup>7</sup> П. А. Ребиндер, Юбилейн. сборн., посвящен. 30-летию Великой Октябрьской социалистической революции, Изд. АН СССР, 1, 1947, стр. 123. <sup>8</sup> В. Н. Лихтман, П. А. Ребиндер, Г. В. Карпенко, Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металла, Изд. АН СССР, 1954. <sup>9</sup> П. А. Ребиндер, Н. А. Калиновская, ЖТФ, 2, в. 7/8, 726 (1932). <sup>10</sup> П. А. Ребиндер, Е. К. Венстрем, Изв. АН СССР, сер. физ., № 4—5 (1937). <sup>11</sup> П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман, ДАН, 56, № 7 (1947). <sup>12</sup> В. И. Лихтман, Усп. физ. наук, 39, в. 3 (1949). <sup>13</sup> М. Корнфельд, Упругость и прочность жидкостей, 1951.

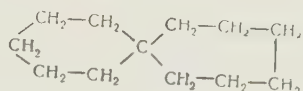


Н. В. ЕЛАГИНА и академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

# СИНТЕЗ СПИРО-(5,6)-ДОДЕКАНА

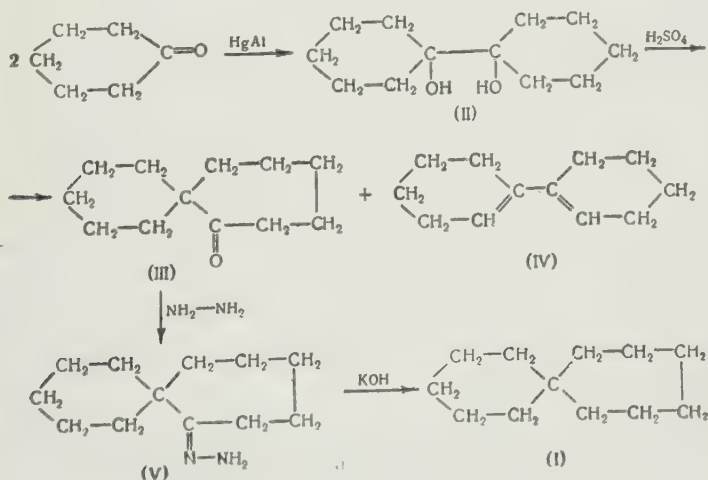
В предыдущих сообщениях были описаны синтезы некоторых циклических углеводов, содержащих четвертичный атом углерода в цикле, именно спиро-(4,4)-нонана<sup>(1)</sup>, спиро-(4,5)-декана<sup>(2)</sup> и 1,1-диметилциклогексана<sup>(3,4)</sup>, с помощью реакции пинаколиновой перегруппировки двутрещичных  $\alpha$ -гликолей. Полученные таким путем кетоны превращались в гидразоны, а последние подвергались каталитическому разложению по методу Н. М. Кижнера.

В настоящей работе эта реакция была применена для синтеза еще одного бициклического углеводорода спиранового строения — спиро-(5,6)-додекана (I).



(I)

С этой целью циклогексанон подвергался восстановлению амальгамированным алюминием в среде сухого бензола в 1,1'-диокси-1,1'-дициклогексил (II). Пинакон (II) при действии 63%-ной серной кислоты превращался в смесь, содержащую 30% спиро-(5,6)-додекана-7 (III) и 70% 1,1'-дициклогексенила (IV). Как показали наши опыты, применение серной кислоты большей концентрации приводило к осмолению, более же слабая серная кислота действовала главным образом как дегидратирующее средство, и основным продуктом реакции был 1,1'-дициклогексенил (IV).





Смесь кетона (III) и диена (IV) подвергалась фракционированной разгонке в вакууме на ректификационной колонке, и обогащенные спирокетоном фракции обрабатывались солянокислым семикарбазидом. Семикарбазон спиро-(5,6)-додекано-7 разлагался соляной кислотой, и кетон отгонялся с водяным паром. Действием гидразингидрата на спиро-(5,6)-додекано-7 (III) был получен гидразон (V), который подвергался разложению в присутствии едкого кали и платинированного угля.

Полученный спиро-(5,6)-додекан представляет собою довольно густую бесцветную жидкость с приятным камфарным запахом.

Константы спиро-(5,6)-додекана следующие: т. кип.  $100 - 101^{\circ}/9$  мм.  $n_D^{20}$  1,4874;  $d_4^{20}$  0,9021;  $MR_D$  найдено 53,06, вычислено для  $C_{12}H_{22}$  53,21.

## Экспериментальная часть

1,1'-диокси-1,1'-дициклогексил. В круглодонную колбу емкостью 2 л, соединенную через форштосс с обратным холодильником и капельной воронкой, помещалось 50 г (1,9 г-ат.) тонких алюминиевых стружек и 400 мл сухого бензола. Бензол доводился до кипения, после чего в колбу добавлялся раствор 24 г сулемы в 200 г (2,04 моля) свежеперегнанного циклогексанона. Сразу начиналась бурная реакция, сопровождающаяся энергичным кипением реакционной смеси, которое продолжалось в течение 15 мин. Затем смесь нагревалась до кипения на водяной бане при частом встряхивании в течение 1 часа. К охлажденной реакционной смеси добавлялось 160 мл воды и 200 мл бензола. Реакционная масса нагревалась на кипящей водяной бане еще в продолжение 1 часа и в горячем состоянии фильтровалась через воронку Бюхнера. Осадок экстрагировался 250 мл кипящего бензола, и бензольный раствор отделялся от осадка на воронке Бюхнера. Эта операция повторялась еще два раза. Бензольные растворы соединялись, и бензол отгонялся до тех пор, пока температура отходящих паров не достигала  $120^{\circ}$ .

Остаток в колбе — густое желтое масло — охлаждался льдом. При добавлении петролейного эфира выпал белый кристаллический осадок пинакона, который отсасывался, промывался петролейным эфиром и высушивался на воздухе. Получено 91,7 г 1,1'-диокси-1,1'-дициклогексила (выход 45,4% теории), т. пл.  $129 - 130^{\circ}$ .

Литературные данные: т. пл.  $128,5 - 129,5$  (<sup>5</sup>);  $130^{\circ}$  (<sup>6-8</sup>);  $128^{\circ}$  (<sup>9</sup>).

Спиро-(5,6)-додекано-7 и 1,1'-дициклогексенил. В круглодонную колбу емкостью 500 мл, соединенную через форштосс с обратным холодильником, помещалось 100 мл воды и 100 мл концентрированной серной кислоты ( $d$  1,84). К еще теплой смеси постепенно добавлялось при встряхивании 60 г (0,3 моля) тонкорастертого 1,1'-диокси-1,1'-дициклогексила. Наблюдалось помутнение раствора и образование на поверхности маслянистого слоя. Колба нагревалась в течение 2 час. на кипящей водяной бане при частом встряхивании. По окончании нагревания реакционная смесь состояла из двух слоев: верхнего — желтого маслянистого слоя, содержащего спирокетон и дневной углеводород и нижнего — водного слоя. Масло отгонялось с водяным паром, и дистиллат экстрагировался серным эфиром.

Эфирный раствор промывался 3%-ным раствором едкого натра, затем водой и высушивался сплавленным поташом. Эфир отгонялся, а остаток фракционировался в вакууме. Было получено 27,5 г смеси спиро-(5,6)-додекано-7 и 1,1'-дициклогексенила, которая имела т. кип.  $103 - 103,5^{\circ}/2$  мм и  $n$  1,5258.

Семикарбазон спиро-(5,6)-додекано-7. Смесь спиро-(5,6)-додекано-7 и 1,1'-дициклогексенила (286 г) подвергалась фракционированной разгонке в вакууме на ректификационной колонке со стеклянной

исадкой эффективностью 40 т. т. Обогащенные спирокетонотом фракции т. кип.  $125^{\circ}/9$  мм,  $n_D^{20}$  1,4973 и т. кип.  $126,8—127^{\circ}/10$  мм;  $n_D^{20}$  1,4988) обрабатывались солянокислым семикарбазидом. Семикарбазон отсасывался, промывался на фильтре спиртом, водой, опять спиртом, петролейным эфиром и дважды перекристаллизовывался из 15-кратного количества этилового спирта. Было получено 128 г семикарбазона спиро-(5,6)-додекана-7 с т. пл.  $206—207^{\circ}$ .

Литературные данные: т. пл.  $208,5—209,5^{\circ}$  ( $^{10}$ );  $209,5—210,5^{\circ}$  ( $^{11}$ ). С п и р о-(5,6)-д о д е к а н о н-7. В круглодонную колбу емкостью 500 мл помещалось 20 г (0,084 моля) семикарбазона спиро-(5,6)-додекана-7 и 200 мл 90%-ной соляной кислоты. Колба снабжалась обратным холодильником и нагревалась на кипящей водяной бане при встряхивании в течение 2 час. Выделившийся кетон отгонялся с водяным паром. Дистиллат экстрагировался эфиром.

Эфирный раствор промывался 3%-ным раствором соды, затем водой и высушивался над безводным сернокислым магнием. Эфир отгонялся, остаток перегонялся в вакууме.

Из 128 г семикарбазона спиро-(5,6)-додекана-7 было получено 88 г спиро-(5,6)-додекана-7. Выход в расчете на 1,1'-диоксип-1,1'-дициклогексил 55,5% теории.

Константы спиро-(5,6)-додекана-7 следующие: т. кип.  $110^{\circ}/4$  мм;  $119—120^{\circ}/7$  мм;  $n_D^{20}$  1,4942;  $d_4^{20}$  0,9906;  $MR_D$  найдено 53,00, вычислено для  $C_{12}H_{20}O$  53,22.

Литературные данные: т. кип.  $120^{\circ}/8$  мм,  $n_D^{34}$  1,4830,  $d_4^{34}$  0,9795 ( $^8$ ); т. кип.  $101—103^{\circ}/2$  мм ( $^{10}$ ); т. кип.  $129—131^{\circ}/12$  мм ( $^{11}$ ).

С п и р о-(5,6)-д о д е к а н. В круглодонную колбу емкостью 150 мл, снабженную обратным холодильником, помещалось 34,6 г (0,19 моля) спиро-(5,6)-додекана-7, 31,7 г (0,57 моля) 90% гидразингидрата и 50 мл этилового спирта. Колба нагревалась в течение 7 час. на масляной бане, температура которой поддерживалась при  $120^{\circ}$ . Затем спирт и не вошедший в реакцию гидразингидрат отгонялись от реакционной смеси. К концу отгонки температура бани была поднята до  $140^{\circ}$ .

Остаток в реакционной колбе насыщался твердым едким кали, и всплывший гидразон отделялся от водного слоя в делительной воронке. Гидразон высушивался свежесплавленным едким кали сначала на холоду, а затем при нагревании на масляной бане при  $100^{\circ}$ . Было получено 36,3 г гидразона спиро-(5,6)-додекана-7 в виде густого светло-желтого масла.

Гидразон спиро-(5,6)-додекана-7 подвергался каталитическому разложению без предварительной перегонки.

В колбу Вюрца емкостью 100 мл, снабженную термометром и соединенную с нисходящим холодильником, помещались гидразон спиро-(5,6)-додекана-7 и 2 г свежесплавленного едкого кали, растертого в тонкий порошок, с 0,1 г платинированного угля. Смесь нагревалась на металлической бане, температура которой медленно повышалась. Углекислый газ отгонялся при температуре бани  $240—250^{\circ}$ . Температура отходящих паров при этом была  $210—215^{\circ}$ . Дистиллат высушивался сплавленным едким кали и перегонялся над безвечным катализатором. Полученный углекислый газ промывался три раза 0%-ной уксусной кислотой, затем водой, 3%-ным раствором едкого кали, опять водой и высушивался плавленным поташом. В результате фракционирования над металлическим натрием было получено 18,3 спиро-(5,6)-додекана. Выход 57,3% теории.

Константы спиро-(5,6)-додекана следующие: т. кип.  $100—101^{\circ}/9$  мм;  $n_D^{20}$  1,4874;  $d_4^{20}$  0,9021;  $MR_D$  найдено 53,06, вычислено для  $C_{12}H_{22}$  53,21.

Найдено %: С 86,64; Н 13,25; 13,46  
 $C_{12}H_{22}$  Вычислено %: С 86,66; Н 13,34

Спиро-(5,6)-додекан представляет собой бесцветную, довольно густую жидкость с камфарным запахом\*.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
24 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Д. Зелинский, Н. В. Елагина, ДАН, 49, 591 (1945). <sup>2</sup> Н. Д. Зелинский, Н. В. Елагина, Уч. зап. МГУ, в. 151, 25 (1951). <sup>3</sup> Н. В. Елагина, Н. Д. Зелинский, ДАН, 71, 293 (1950). <sup>4</sup> Н. Д. Зелинский, Н. В. Елагина, ДАН, 73, 705 (1950). <sup>5</sup> E. E. Gruber, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., 57, 2555 (1935). <sup>6</sup> Н. Д. Зелинский, Ber., 34, 2801 (1901). <sup>7</sup> E. de Vaugry Barnett, C. A. Lawrence, J. Chem. Soc., 1935, 1104. <sup>8</sup> M. Quadranti-Khuda, A. K. Ray, J. Ind. Chem. Soc., 16, 525 (1939). <sup>9</sup> И. Н. Назаров, И. В. Торгов, ЖОХ, 22, 234 (1952). <sup>10</sup> C. R. Walter, J. Am. Chem. Soc., 74, 5185 (1952). <sup>11</sup> K. Heyns, A. Heins, Lieb. Ann., 604, 133 (1957). <sup>12</sup> G. Laber, Lieb. Ann., 588, 104 (1954).

\* Лабер (<sup>12</sup>) при восстановлении 15 г спиро-(5,6)-додеканона-7 по методу Клемменсена получил смолистый продукт, из которого им была выделена в очень незначительном количестве фракция с т. кий. 103—106°/9 мм и  $n_D^{20}$  1,4890.



К. М. ЕФРЕМОВА, Е. А. ИПОПОЛИТОВА,  
Ю. П. СИМАНОВ и академик Викт. И. СПИЦЫН

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА УРАНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ СУХИМ ПУТЕМ

В литературе (<sup>1-3</sup>) имеются сведения о получении путем взаимодействия при высокой температуре окислов или солей урана с окислами или солями щелочных элементов моноуранатов всех щелочных металлов и диуранатов лития, натрия и калия. В результате сплавления уранилсульфата с хлоридом натрия или калия и последующего кипячения продукта реакции с водой были получены соответственно триуранат натрия  $\text{Na}_2\text{U}_3\text{O}_{10}$  и гексагидрат гексаураната калия  $\text{K}_2\text{U}_6\text{O}_{19} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Указывается (<sup>4</sup>), что при реакции между  $\text{UO}_3$  и расплавленным едким натром вначале образуется уранат состава  $\text{Na}_4\text{UO}_5$ , затем (выше  $400^\circ$ ) он переходит в более устойчивое соединение, в котором отношение  $\text{Na} : \text{U}$  колеблется от 0,5 : 1 до 1 : 1. Таким образом, нет исчерпывающих данных о том, какие уранаты каждого щелочного элемента могут образоваться в условиях высокой температуры.

Захариасен (<sup>5</sup>) указывает, что в структурах моноуранатов лития, натрия и калия имеются гексагональные или псевдогексагональные слои, аналогичные имеющимся в моноуранате кальция (<sup>6</sup>). Однако результаты исследований других авторов (<sup>7</sup>) расходятся с данными Захариасена. В структурах  $\alpha\text{-Li}_2\text{UO}_4$ ,  $\beta\text{-Na}_2\text{UO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{UO}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{UO}_4$  и  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$  ими найдены тетрагональные или псевдотетрагональные слои  $(\text{UO}_2)\text{O}_2$ , аналогичные указанным для структур  $\text{BaUO}_4$  (<sup>8</sup>) и  $\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$  (<sup>9</sup>). Возможно, что такое расхождение связано с наличием полиморфных модификаций. В структурах диуранатов натрия и калия и рубидия обнаружены (<sup>7</sup>) гексагональные слои состава  $\text{UO}_3$ , 5.

Нами методами термического и рентгенофазового анализов были исследованы условия получения и состав уранатов щелочных элементов, образующихся при нагревании на воздухе окислов урана ( $\text{UO}_3$  или  $\text{U}_3\text{O}_8$ ) с карбонатами соответствующих элементов. Термический анализ выполнялся на пирометре ПК-52 с применением прессованных таблеток.

При исследовании реакции взаимодействия окислов урана с карбонатами щелочных элементов реагенты брались в количествах, рассчитанных на получение уранатов с различным отношением  $\text{Me}_2\text{O}$  и  $\text{UO}_3$  (3 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5, 1 : 6).

Уранаты лития. Установлено существование  $\text{Li}_4\text{UO}_5$ ,  $\alpha\text{-Li}_2\text{UO}_4$ ,  $\beta\text{-Li}_2\text{UO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{U}_2\text{O}_7$  и  $\text{Li}_2\text{U}_3\text{O}_{10}$ .  $\alpha\text{-Li}_2\text{UO}_4$  переходит в  $\beta\text{-Li}_2\text{UO}_4$  в результате длительного прокаливании (60 час.) при  $1300^\circ$ . В случае нагревания  $\text{Li}_2\text{UO}_4$  в токе  $\text{CO}_2$  диураната лития не образуется.  $\beta\text{-Li}_2\text{UO}_4$  кристаллизуется в гексагональной сингонии, как и предполагал Захариасен (<sup>5</sup>). Осевые параметры  $a = 3,96 \text{ кХ}$ ,  $c = 16,55 \text{ кХ}$ ,  $z = 2$ .  $\text{Li}_4\text{UO}_5$  кристаллизуется в ромбической сингонии с осевыми параметрами  $a = 10,97 \pm 0,01 \text{ кХ}$ ,  $b = 7,95 \text{ кХ}$ ,  $c = 4,98 \pm 0,01 \text{ кХ}$ ,  $\rho_{\text{рентг}} = 5,12$ ,  $\rho_{\text{пикн}} = 4,81$ ,  $z = 4$ . Кристаллы триураната лития тетрагональной сингонии с осевыми параметрами  $a = 5,62 \pm 0,01 \text{ кХ}$ ,  $c = 12,28 \pm 0,02 \text{ кХ}$ ,  $\rho_{\text{рентг}} = 7,62$ ,  $\rho_{\text{пикн}} = 7,23$ ,  $z = 2$ .

Уранаты натрия. В результате проведенного исследования установлено образование  $\text{Na}_4\text{UO}_5$ ,  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций  $\text{Na}_2\text{UO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ .



Взаимодействие окислов урана с карбонатом натрия, независимо от соотношения реагентов, начинается около  $500^{\circ}$ . Экзотермический эффект на термограммах во всех случаях соответствует образованию диураната натрия. Например, на кривой нагревания смеси с отношением  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{UO}_3 = 1 : 1$  (рис. 1) наблюдаются два эффекта: экзотермический ( $530\text{—}540^{\circ}$ ) — эффект взаимодействия компонентов, и эндотермический ( $825\text{—}850^{\circ}$ ), отвечающий плавлению карбоната натрия, не успевшего войти в реакцию.

Чтобы исследовать дальнейший ход реакции, отдельные порции этой смеси прокаливались до постоянного веса при  $600\text{—}650^{\circ}$  и более высоких температурах. В результате индирования рентгенограмм продуктов прокаливания было установлено, что при температуре  $600^{\circ}$  диуранат, реагируя с избытком карбоната натрия, превращается в  $\alpha$ -моноуранат натрия. Эта реакция протекает медленно, поэтому соответствующего ей эффекта на термограмме не наблюдается.



Рис. 1. Кривая нагревания смеси  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{UO}_3$  (1 : 1)

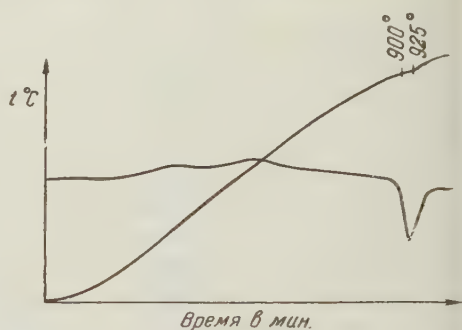


Рис. 2. Кривая нагревания моноураната натрия

Кривая нагревания  $\alpha$ -моноураната натрия (рис. 2) показала, что при температуре  $900\text{—}925^{\circ}$  (эндотермический эффект) он переходит в  $\beta$ -модификацию моноураната натрия. При нагревании  $\text{Na}_2\text{UO}_4$  в токе  $\text{CO}_2$  (4 часа,  $1000^{\circ}$ ) образуется диуранат натрия.

В результате прокаливания при  $1000^{\circ}$  смесей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{UO}_3$  с отношением  $\text{Na}_2\text{O} : \text{UO}_3 = 2 : 1$  и  $3 : 1$  получен уранат состава  $\text{Na}_4\text{UO}_5$ . Его образование проходит через стадии ди- и моноуранатов.  $\text{Na}_4\text{UO}_5$  кристаллизуется в ромбической сингонии с осевыми параметрами:  $a = 10,91 \pm 0,02$  кХ,  $b = 5,71$  кХ,  $c = 5,02 \pm 0,01$  кХ,  $\rho_{\text{рентг}} = 5,07$ ,  $\rho_{\text{пикн}} = 4,71$ ,  $z = 2$ . При исследовании продуктов прокаливания остальных смесей (1 : 2, 1 : 3 и т. д.) нами было отмечено образование только диураната натрия.

**Уранаты калия.** При исследовании продуктов взаимодействия окислов урана с карбонатом калия было обнаружено, что вначале, независимо от соотношений исходных реагентов, аналогично изложенному выше, образуется диуранат калия, который затем, в зависимости от того, находится ли в избытке карбонат калия или окисел урана, переходит в орто-, моно- или триуранат калия. При взаимодействии  $\text{K}_2\text{U}_3\text{O}_{10}$  и  $\text{U}_3\text{O}_8$ , взятых в соответствующих отношениях, получены тетра- и гексауранаты.

Таким образом, при реакциях в твердой фазе образуются  $\text{K}_4\text{UO}_5$ ,  $\text{K}_2\text{UO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{U}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{K}_2\text{U}_4\text{O}_{13}$  и  $\text{K}_2\text{U}_6\text{O}_{19}$ .  $\text{K}_4\text{UO}_5$  кристаллизуется в ромбической сингонии с осевыми параметрами  $a = 12,92$  кХ,  $b = 3,49$  кХ,  $c = 8,57$  кХ,  $\rho_{\text{рентг}} = 4,19$ ,  $\rho_{\text{пикн}} = 4,10$ ,  $z = 2$ .

**Уранаты рубидия.** Установлено образование  $\text{Rb}_4\text{UO}_5$ ,  $\text{Rb}_2\text{UO}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{U}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Rb}_2\text{U}_4\text{O}_{13}$ ,  $\text{Rb}_2\text{U}_6\text{O}_{19}$ . Так же как и в предыдущих случаях, образование моноураната и соли состава  $\text{Rb}_4\text{UO}_5$  проходит через стадию диураната.  $\text{Rb}_4\text{UO}_5$  кристаллизуется в тетрагональной сингонии с осевыми параметрами:  $a = 8,16$  кХ,  $c = 13,7$  кХ,  $\rho_{\text{рентг}} = 6,00$ ,  $\rho_{\text{пикн}} = 5,51$ ,  $z = 4$ .

Уранаты цезия. При взаимодействии  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  с окислами урана получают уранаты следующего состава:  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cs}_2\text{U}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{13}$ ,  $\text{Cs}_2\text{U}_6\text{O}_{19}$ . Образование  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$  также проходит через стадию диураната. Сопоставление данных о составе уранатов различных щелочных элементов показывает, что наиболее сложные полиуранаты (тетра- и гексауранаты) образуются только с щелочными металлами, обладающими наибольшими радиусами (K, Rb, Cs). В этом случае благодаря малому поляризующему действию катионов эти объемистые анионы устойчивы.

Имеющиеся в литературе <sup>(1)</sup> указания о поведении уранатов в условиях высоких температур не дают полного представления о термической устойчивости этих солей.

Нами было проведено исследование термической устойчивости полученных уранатов. Навески моноуранатов, доведенные до постоянного веса при 600°, нагревались в платиновой лодочке в токе воздуха по 6 час. при температуре 700—1100° с интервалами через 100°. Полученные результаты приведены в табл. 1. Продукты прокаливания исследовались методом рентгенофазового анализа.

Таблица 1

Прокаливание нормальных уранатов щелочных элементов.  
Продолжительность прокаливания при каждой температуре 6 час.

Т-ра, °C	Отношение $\text{Me}_2\text{O}:\text{UO}_2$ в продуктах прокаливания				
	$\text{Li}_2\text{UO}_4$	$\text{Na}_2\text{UO}_4$	$\text{K}_2\text{UO}_4$	$\text{Rb}_2\text{UO}_4$	$\text{Cs}_2\text{UO}_4$
700	1:1	1:1	1:1,005	1:1,005	1:1,013
800	1:1	1:1,01	1:1,018	1:1,022	1:1,12
900	1:1	1:1,014	1:1,023	1:1,06	1:1,62
1000	1:1	1:1,02	1:1,036	1:1,28	1:2,47
1100	1:1	1:1,05	1:1,07	1:1,97	1:3,12

Моноуранат лития термически устойчив, не разлагается при нагревании в течение 60 час. при 1300°. В отличие от  $\text{Li}_2\text{UO}_4$ , уранаты натрия, калия и рубидия при температурах 1200—1300° распадаются с образованием диуранатов. Полный переход  $\text{Na}_2\text{UO}_4$  в  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  наблюдался в результате прокаливания при 1300° в течение 74 час.;  $\text{K}_2\text{UO}_4$  при 1200° 60 час.;  $\text{Rb}_2\text{UO}_4$  при 1200° 12 час.  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$  распадается при прокаливании при 1200° в течение 6 час.

Таким образом, при переходе от  $\text{Li}_2\text{UO}_4$  к  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$  устойчивость моноуранатов уменьшается, что находится в соответствии с увеличением деформируемости катионов в этом ряду и летучести окислов <sup>(10)</sup>.

Диуранаты натрия и калия при 1300° вполне устойчивы; диуранат рубидия, прокаленный при 1200° в течение 30 час., изменяет свою структуру, что свидетельствует или о появлении новой модификации или частичном распаде (цвет ураната остается оранжевым). Разложение диураната цезия наблюдалось при 1200°.

Термический распад триураната калия происходит при 1100—1200° и сопровождается изменением цвета из оранжевого в черный. При этом образуются  $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$  и  $\text{U}_3\text{O}_8$  по реакции:



При медленном охлаждении продуктов прокаливания, а также в случае нагревания их на воздухе при температуре 800—900° протекает обратная реакция и снова образуется оранжево-красный триуранат калия.

Из полученных нами полиуранатов рубидия тетрауранат является наиболее устойчивым соединением — он не разлагается в случае нагревания

при 1200° в течение 30 час. Гексауранат рубидия распадается при 900° с образованием закиси-оксида урана.

В случае нагревания моно-, ди-, три- и тетрауранатов цезия при 1200° в течение 6 час., а также гексаураната цезия при 1000° (6 час.) наблюдается изменение цвета из оранжевого в черный. Рентгенофазовый анализ продуктов прокаливания показал наличие в них одной и той же фазы с содержанием урана 68,7%. В продукте прокаливания гексаураната цезия, кроме этой фазы, присутствовала еще закись-окись урана.

Таким образом, гексауранаты щелочных элементов менее устойчивы, чем другие полиуранаты.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
6 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, **12**, 1932, p. 62. <sup>2</sup> H. Guiter, C. R., **209**, 561 (1939). <sup>3</sup> M. Bachelet, J. Moherle, C. R., **244**, 1210 (1957). <sup>4</sup> J. P. Findley, J. N. Gregory, G. Weldrick, Atomic Energy Research Establishment, A. E. R. E. C/M 265, RCTC/p59, 1955. <sup>5</sup> W. H. Zachariasen, Manhat. Proj. Rep., CP-2611, 14 (1945) (цит. по Acta Cryst., **7**, 795 (1954)). <sup>6</sup> W. H. Zachariasen, Acta Cryst., **1**, 281 (1948). <sup>7</sup> Л. М. Ковба, Е. А. Ипполитова, Ю. Н. Симанов, В. И. Спицын, ДАН, **120**, 1042 (1958). <sup>8</sup> S. Samson, L. G. Sillen, Ark. Kemi. Min. Geol., **25A**, 21, 16 (1947). <sup>9</sup> G. Bergström, G. Lungren, Acta Chem. Scand., **10**, 673 (1956). <sup>10</sup> В. И. Спицын, ЖОХ, **20**, 550 (1950).



Академик М. И. КАБАЧНИК, Т. А. МАСТРЮКОВА,  
А. Э. ШИПОВ и Т. А. МЕЛЕНТЬЕВА

# ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ГАММЕТТА В ТЕОРИИ ТАУТОМЕРНОГО РАВНОВЕСИЯ

## ТИОН-ТИОЛЬНАЯ ТАУТОМЕРИЯ ТИОФОСФОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Как было показано ранее <sup>(1)</sup>, в теории таутомерного равновесия фундаментальное значение имеет связь константы равновесия и констант ионизации форм:  $K_{1S} = K_{1S} / K_{2S}$ , или, при введении коэффициентов активности, отнесенных к единой стандартной среде:  $K_{TS} = (K_1 / K_2) (f_{1S} / f_{2S})$ . На этой основе к таутомерному равновесию была применена теория Бренстеда — Измайлова <sup>(2)</sup> кислотно-основного протолитического равновесия в растворах и, таким образом, предложена количественная интерпретация ионной теории таутомерии. Двумя из нас и С. Т. Иоффе было показано, что к тиофосфорорганическим кислотам применимо уравнение Бренстеда. Это дало возможность определить положение таутомерного равновесия диалкилдитиофосфорных <sup>(3)</sup> и (совместно с Н. И. Курочкиным, Е. М. Поповым и Н. П. Родионовой) алкилтиоалкилфосфиновых <sup>(4)</sup> кислот:

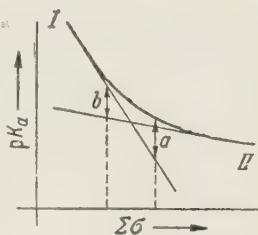
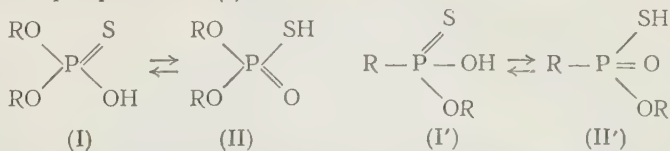


Рис. 1



При этом основное внимание уделялось влиянию среды на положение равновесия. Что же касается влияния строения таутомерных форм, то оно учитывалось лишь качественно на основе широко известных в органической химии качественных закономерностей.

Представлялось важным сделать следующий шаг и установить принципы количественной связи строения таутомерных кислот с положением равновесия. Поскольку константа таутомерного равновесия является функцией кислотных свойств участвующих в равновесии форм, появляется возможность использовать известные количественные закономерности, связывающие строение органических кислот с их константами ионизации. Такого рода закономерность дается известным правилом Гамметта <sup>(5)</sup>  $\log (K / K^0) = \rho \sigma$ . Уравнение Гамметта применимо к разнообразным ароматическим соединениям. Недавно один из нас показал, что оно применимо (в виде  $pK = pK^0 - \rho \Sigma \sigma$ ) также к фосфорорганическим кислотам типа  $RR'P(O)OH$  или  $RR'P(S)OH$  (R и R' — водород, гидроксил, алкоксил, ароксил или разнообразные жирные или ароматические радикалы) <sup>(6)</sup>. В этом случае роль проводящей системы (вместо ароматического кольца) играет фосфорильная или тиофосфорильная группа.

Таким образом, имелись все основания использовать уравнение Гамметта при изучении таутомерии тиофосфорных соединений. При этом можно было



полагать, что разработанные методы исследования и установленные на примере тиофосфорных соединений закономерности окажутся общими и, следовательно, смогут в дальнейшем быть использованы для изучения других видов таутомерии.

При применении правила Гамметта к константам ионизации двух таутомерных форм необходимо написать два линейных уравнения:

$$pK_1 = pK_1^0 - \rho_1 \Sigma \sigma, \quad (a) \quad pK_2 = pK_2^0 - \rho_2 \Sigma \sigma \quad (6), \quad (1)$$

отличающихся лишь значениями параметров  $pK^0$  и  $\rho$  ( $\rho_1$  для формы (I) и  $\rho_2$  для формы (II)). Графически в координатах  $pK$  и  $\Sigma \sigma$  они выражаются

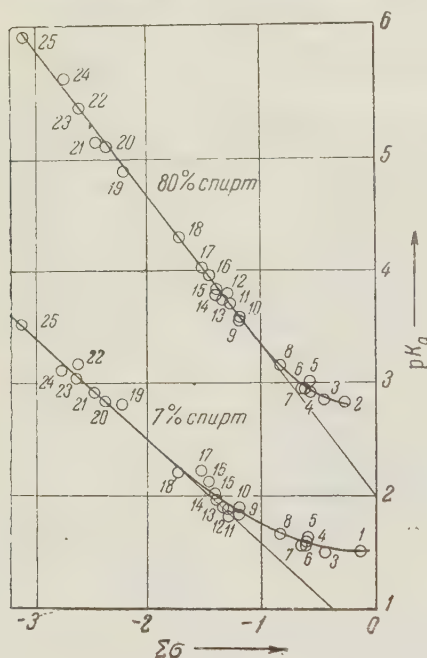


Рис. 2

в общем случае двумя пересекающимися прямыми (рис. 1). Так как  $pK_T = pK_1 - pK_2$ , то константа таутомерного равновесия на этом графике характеризуется для каждого вещества (каждого значения  $\Sigma \sigma$ ) отрезком ординаты  $b$ , заключенным между двумя прямыми. Точка пересечения прямых ( $b=0$ ) отвечает  $K_T = 1$ . Область слева от этой точки соответствует смещению таутомерного равновесия в сторону формы (I); область справа — в сторону формы (II).

Экспериментально, однако, измеряются не константы ионизации отдельных форм, а некоторые эффективные константы  $K_a$ , связанные с константами ионизации форм соотношением (7)

$$K_a = K_1 K_2 / (K_1 + K_2). \quad (2)$$

При этом, если  $K_1 \gg K_2$ , то  $K_a = K_2$ , и, наоборот, если  $K_1 \ll K_2$ , то  $K_a = K_1$ . Если подставить  $K_1$  и  $K_2$ , взятые из формул (1a) и (16), в соотношение (2), то легко вывести

зависимость  $K_a$  от параметров уравнения Гамметта:

$$K_a = \frac{K_1^0 K_2^0 \cdot 10^{(\rho_1 + \rho_2) \Sigma \sigma}}{K_1^0 \cdot 10^{\rho_1 \Sigma \sigma} + K_2^0 \cdot 10^{\rho_2 \Sigma \sigma}}. \quad (3)$$

Графически в координатах  $pK$  и  $\Sigma \sigma$  эта зависимость выражается кривой  $pK_a = \varphi(\Sigma \sigma)$ , асимптотически приближающейся к двум лежащим выше лучам прямых I и II (рис. 1). Эта кривая проходит выше точки пересечения двух прямых на расстоянии (по ординате), равном  $\log 2$  \*.

Если прологарифмировать уравнение (2), можно получить  $pK_a = pK_1 - \log K_2 / (K_1 + K_2)$ , и отсюда  $pK_a - pK_1 = \log (K_T + 1) = a$ ; окончательно

$$K_T = 10^a - 1, \quad (4)$$

где  $a$  — отклонение (по ординате) экспериментальной кривой от ее асимптоты, совпадающей с прямой  $pK_1 = pK_1^0 - \rho_1 \Sigma \sigma$ . Отсюда вытекает экспериментальный метод количественного решения задачи.

\* Аналогичное уравнение вывели недавно Джаффе и Гарднер (8) для частного случая, когда  $K_1^0 = K_2^0$ , именно, для таутомерии солей замещенных азобензолов:  $K_a = K^0 (10^{\rho_1 \Sigma \sigma} \cdot 10^{\rho_2 \Sigma \sigma}) / (10^{\rho_1 \Sigma \sigma} + 10^{\rho_2 \Sigma \sigma})$ , однако они не дали решения задачи.

Измеряются тем или иным способом эффективные константы ионизации таутомерных смесей ряда одготипных веществ, отличающихся природой заместителей (в случае тиофосфорорганических кислот—R и R'). По полученным данным строится график  $pK = \varphi(\Sigma\sigma)$ . Если при этом получается линейная зависимость, то делается вывод, что для всех изученных веществ

Таблица 1

№ п. п.	R	R'	T. кип., °C	P, мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Σσ	pK <sub>a</sub>		a		K <sub>T</sub>		% таутомерной формы		(°, °)		
								спирт	7%	спирт	7%	спирт	80%	спирт	80%	наст. работа	спирт	наст. работа
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>a</sup>	T. пл. 86–87		1,4719	1,4806	-0,248	1,50 <sup>a</sup>	2,80	0,70	—	4,01	—	80	79	22		
2	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O <sup>a</sup>	T. пл. 156 с разл.		1,4592	1,4806	-0,428	1,50 <sup>a</sup>	2,80	0,70	—	4,01	—	80	79	22		
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>a</sup>	106–107	2,5	1,4592	1,4806	-0,428	1,50 <sup>a</sup>	2,80	0,70	—	4,01	—	80	79	22		
4	изо-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	изо-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>a</sup>	89–90	1,5	1,4592	1,4806	-0,582	1,50 <sup>a</sup>	2,80	0,70	—	4,01	—	80	79	22		
5	n-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	n-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>a</sup>	T. пл. 103–104	0,05	1,4570	1,4806	-0,600	1,50 <sup>a</sup>	2,80	0,70	—	4,01	—	80	79	22		
6	изо-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	изо-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>a</sup>	82,5–84	0,09	1,4678	1,4806	-0,630	1,50 <sup>a</sup>	2,80	0,70	—	4,01	—	80	79	22		
7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>a</sup>	108,5–109,5	0,08	1,4654	1,4806	-0,822	1,50 <sup>a</sup>	2,80	0,70	—	4,01	—	80	79	22		
8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>a</sup>	88–89	0,08	1,4927	1,4806	-1,179	1,50 <sup>a</sup>	2,80	0,70	—	4,01	—	80	79	22		
9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>a</sup>	72,5	1	1,4927	1,4806	-1,179	1,50 <sup>a</sup>	2,80	0,70	—	4,01	—	80	79	22		
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>a</sup>	T. пл. 141–142		1,4819	1,4806	-1,265	1,50 <sup>a</sup>	2,80	0,70	—	4,01	—	80	79	22		
11	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>a</sup>	112–112,5	0,5	1,4819	1,4806	-1,265	1,50 <sup>a</sup>	2,80	0,70	—	4,01	—	80	79	22		
12	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>a</sup>	106–107	2,5	1,4883	1,4806	-1,280	1,50 <sup>a</sup>	2,80	0,70	—	4,01	—	80	79	22		
13	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>a</sup>	84,5–85,5	0,5	1,4916	1,4806	-1,315	1,50 <sup>a</sup>	2,80	0,70	—	4,01	—	80	79	22		
14	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>a</sup>	90	0,5	1,4891	1,4806	-1,376	1,50 <sup>a</sup>	2,80	0,70	—	4,01	—	80	79	22		
15	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>a</sup>	101–102	2	1,4875	1,4806	-1,391	1,50 <sup>a</sup>	2,80	0,70	—	4,01	—	80	79	22		
16	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>a</sup>	64,5–65	0,015	1,4831	1,4806	-1,433	1,50 <sup>a</sup>	2,80	0,70	—	4,01	—	80	79	22		
17	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>a</sup>	110	1	1,4873	1,4806	-1,433	1,50 <sup>a</sup>	2,80	0,70	—	4,01	—	80	79	22		
18	изо-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	изо-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>a</sup>	82	0,1	1,4821	1,4806	-1,512	1,50 <sup>a</sup>	2,80	0,70	—	4,01	—	80	79	22		
19	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>a</sup>	88,5–89	1,5	1,4821	1,4806	-1,512	1,50 <sup>a</sup>	2,80	0,70	—	4,01	—	80	79	22		
20	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>a</sup>	98,5–99	2	1,5262	1,4806	-1,708	1,50 <sup>a</sup>	2,80	0,70	—	4,01	—	80	79	22		
21	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>a</sup>	81–81,5	0,25	1,5262	1,4806	-2,353	1,50 <sup>a</sup>	2,80	0,70	—	4,01	—	80	79	22		
22	изо-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	изо-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>a</sup>	T. пл. 69,5–70,5	0,5	1,5262	1,4806	-2,353	1,50 <sup>a</sup>	2,80	0,70	—	4,01	—	80	79	22		
23	изо-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	изо-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>a</sup>	T. пл. 76–77,5	0,5	1,5262	1,4806	-2,594	1,50 <sup>a</sup>	2,80	0,70	—	4,01	—	80	79	22		
24	втор.-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	втор.-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>a</sup>	102–102,5	1	1,5262	1,4806	-2,600	1,50 <sup>a</sup>	2,80	0,70	—	4,01	—	80	79	22		
25	трет.-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	трет.-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>a</sup>	T. пл. 144–145	0,8	1,5262	1,4806	-2,726	1,50 <sup>a</sup>	2,80	0,70	—	4,01	—	80	79	22		

<sup>a</sup> Натриевая соль. <sup>б</sup> Измерения не точны вследствие быстрого гидролиза  $\text{CH}_3\text{O}$ -группы. <sup>в</sup> Триглицеридная соль. <sup>г</sup> Измерялось pH раствора триглицеридной соли; pK вычислено из константы гидролиза соли, точность определения  $\pm 0,1$  pK. <sup>д</sup> Расчет pK из константы гидролиза соли затруднен недостаточностью величины K<sub>W</sub> для 80% спирта. <sup>е</sup> Вещества любезно предоставлены Н. Н. Годовиковым и Е. И. Годыной.

таутомерное равновесие смещено практически полностью в сторону одной из форм. Если же экспериментальные данные приводят к кривой, лишь одна ветвь которой удовлетворяет линейной зависимости, а другая отклоняется от нее, то делаются выводы о смещении равновесия в сторону одной из форм для веществ, отвечающих линейному участку кривой, и о появлении в равновесии второй формы на участке отклонений. Отрезки *a* ординат, заключенные между экспериментальной кривой и прямой, полученной экстраполяцией линейного участка, характеризуют величину константы таутомерного равновесия по формуле (4). Приведем экспериментальные данные, полученные для тиофосфорорганических соединений.

В табл. 1 приведены эффективные константы ионизации (pK<sub>a</sub>) ряда таутомерных кислот  $\text{RR}'\text{P}(\text{S})\text{OH} \rightleftharpoons \text{RR}'\text{P}(\text{O})\text{SH}$ , отличающихся группировками R и R' и, соответственно, величинами  $\Sigma\sigma$ , рассчитанными по (6, 9).

Определения проведены методом потенциометрического измерения рН частично нейтрализованных растворов в 7 и 80% спирте (рН-метр ЛП-5; юстировка по бифталатному буферу с рН 4,00; концентрация  $5 \cdot 10^{-3}$  мол/л; температура 20°; погрешность определения  $\pm 0,05$  рК). Как видно из рис. 2, в 80% спирте наблюдается хорошая линейная зависимость для точек с  $\Sigma\sigma$  от  $-3$  до  $-1$ . Для 7% спирта отклонения от линейной зависимости начинаются при меньших значениях  $\Sigma\sigma$ , так что для надежной линейной экстраполяции оказалось целесообразным использовать лишь точки с  $\Sigma\sigma$  от  $-3$  до  $-2$ . По полученным данным найдены параметры прямых  $pK_1 = pK_1^0 - \rho_1 \Sigma\sigma$ , характеризующих константы ионизации тионных форм в 7 и 80% спирте (способ наименьших квадратов (<sup>10</sup>)). Получены следующие результаты: в 7% спирте  $pK_1 = 0,69 - 0,924 \Sigma\sigma$  при коэффициенте корреляции  $r = 0,962$ ; в 80% спирте  $pK_1 = 2,00 - 1,329 \Sigma\sigma$  при  $r = 0,998$ . Вычисленные отсюда значения отклонений  $a$  от линейной зависимости для точек, лежащих на криволинейных участках, и соответствующие им величины  $K_T$  (равные  $10^a - 1$ ) приведены в табл. 1.

Полученные значения констант таутомерного равновесия должны в свою очередь удовлетворять уравнению Гамметта:

$$\log K_T = \log K_T^0 + \rho_T \Sigma\sigma. \quad (5)$$

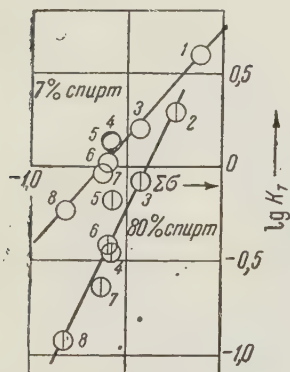


Рис. 3

На рис. 3 приведены графики зависимости  $\log K_T$  от  $\Sigma\sigma$ , построенные по данным табл. 1. Как видно, линейная зависимость Гамметта здесь соблюдается достаточно хорошо. Результаты обработки (способ наименьших квадратов) следующие: для 7% спирта  $-pK_T = 0,74 + 1,172 \Sigma\sigma$  при  $r = 0,970$  и для 80% спирта  $-pK_T = 0,85 + 2,139 \Sigma\sigma$  при  $r = 0,961$ . Наконец, по полученным формулам рассчитаны процентные содержания тиольных форм для растворов всех изученных веществ (см. табл. 1). Рядом приведены для сравнения результаты, полученные нами ранее (<sup>3,4</sup>) другим методом\*.

Таким образом, на основании отклонений от линейной зависимости Гамметта  $pK_a$  таутомерных кислот от  $\sigma$  (или  $\Sigma\sigma$ ) можно дать количественный анализ таутомерного равновесия.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
26 I 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. И. Кабачник, ДАН, 83, 407, 859 (1952); Усп. хим., 25, 137 (1956).
- <sup>2</sup> J. N. Brönsted, Chem. Rev., 5, 291 (1928); J. Phys. Chem., A 169, 32 (1934); Н. А. Измайлов, ЖФХ, 23, 639, 643 (1949); 24, 321 (1950).
- <sup>3</sup> М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, Т. А. Мاستрюкова, ЖОХ, 25, 684 (1955).
- <sup>4</sup> М. И. Кабачник, Н. И. Курочкин, Т. А. Мастрюкова, С. Т. Иоффе, Е. М. Попов, Н. П. Родионова, ДАН, 104, 861 (1955).
- <sup>5</sup> L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, N. Y., 1940.
- <sup>6</sup> М. И. Кабачник, ДАН, 110, 393 (1956).
- <sup>7</sup> М. И. Кабачник, ДАН, 83, 859 (1952).
- <sup>8</sup> Н. Н. Jaffé, R. W. Gardner, J. Am. Chem. Soc., 80, 319 (1958).
- <sup>9</sup> Т. А. Мастрюкова, Т. А. Мелентьева, А. Э. Шипов, М. И. Кабачник, ЖОХ, 29 (1959) (в печати).
- <sup>10</sup> Н. Н. Jaffé, Chem. Rev., 53, 253 (1953).

\* Эти данные были получены нами на основании представления о строгом соблюдении уравнения Бренстеда для фосфорорганических кислот. При изучении большого числа веществ мы нашли, что угол наклона прямых  $pK_{1S} = \alpha pK_{2S} + \text{const}$  не равен 45°. Поэтому в настоящее время эти данные несколько изменяются.

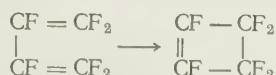


Академик И. Л. КНУНЯНЦ, Б. Л. ДЯТКИН и Л. С. ГЕРМАН

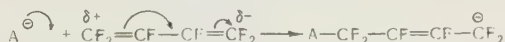
# РЕАКЦИИ ГЕКСАФТОРБУТАДИЕНА-1,3 СО СПИРТАМИ И АМИНАМИ

Реакционная способность 1,3-диенов перфторуглеродного ряда почти не изучена. Известны лишь некоторые радикальные реакции гексафторбутадиена-1,3, в которых проявляется эффект сопряжения двойных связей. Так, при его галоидировании образуется смесь 1,2 и 1,4-дигалогенидов (<sup>1</sup>)

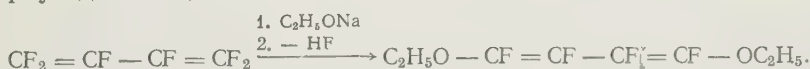
$$\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF} = \text{CF}_2 \xrightarrow{\text{X}_2} \text{CF}_2\text{X} - \text{CF} = \text{CF} - \text{CF}_2\text{X} + \text{CF}_2\text{X} - \text{CFX} - \text{CF} = \text{CF}_2,$$
и при нагревании наблюдается внутримолекулярная циклизация его в гексафторциклобутен (<sup>2, 3</sup>):



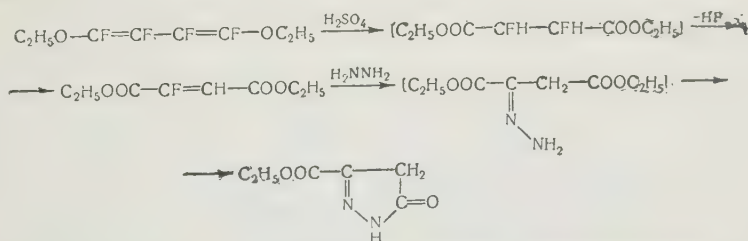
Реакции с нуклеофильными реагентами, столь характерные для фторолефинов, совершенно не исследовались для перфторбутадиена. Между тем, именно эти реакции представляют наибольший интерес для выяснения природы сопряжения связей в перфторированных диенах, поскольку здесь, в отличие от диеновых углеводородов, должна происходить передача по цепи сопряжения не положительного, а отрицательного заряда:



В результате взаимодействия перфторбутадиена с этилатом натрия в этаноле нами было получено вещество, которое при попытках выделения его в чистом виде отщепляло фтористый водород с образованием 1,4-диэтоксиперфторбутадиена-1,3:



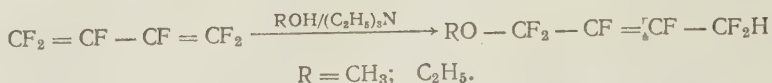
При обработке 1,4-диэтоксиперфторбутадиена-1,3 концентрированной серной кислотой был получен диэтиловый эфир фторэтилен-1,2-дикарбоновой кислоты, который действием гидразингидрата был превращен в 3-карб-этоксипиразолон-5:



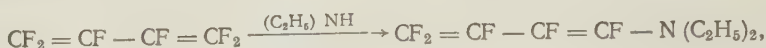
Таким образом, в присутствии алкоголята перфторбутадиев реагирует с двумя молекулами спирта, причем нуклеофильной атаке подвергаются концевые атомы углерода.



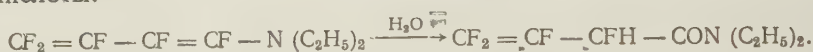
При нагревании перфторбутадиена со спиртом в присутствии триэтиламина происходит присоединение одной молекулы спирта. Результаты предварительного исследования продуктов реакции (данные и.к. спектров и ядерного магнитного резонанса  $F^{19}$ ) указывают на 1,4-присоединение



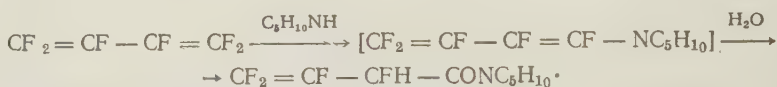
Перфторбутадиеен в мягких условиях взаимодействует со вторичными и первичными алифатическими аминами. Реакция с диэтиламино приводит к образованию неустойчивого 1-диэтиламиноперфторбутадиена-1,3:



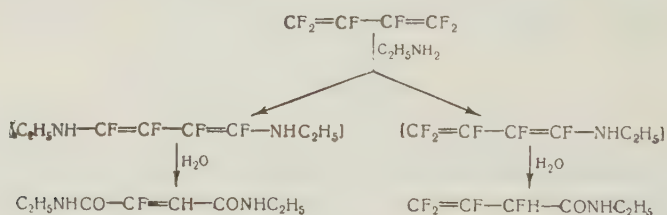
который легко гидролизуеться, давая диэтилаид  $\alpha$ -гидроперфторвинилуксусной кислоты:



Аналогично реагирует перфторбутадиеен с пиперидином:



В результате взаимодействия перфторбутадиена с этиламино и гидролиз продуктов реакции были получены этилаид  $\alpha$ -гидроперфторвинилуксусной кислоты и бис-этилаид фторэтилен-1,2-дикарбоновой кислоты:



В этом случае, как и в случае сложного эфира, образующийся бис-этилаид симм.-дифторянтарной кислоты теряет только одну молекулу фтористого водорода и дает соответствующее производное фторэтилен-1,2-дикарбоновой кислоты.

### Экспериментальная часть

1,4-диэтоксиперфторбутадиеен-1,3. В раствор этилата натрия в этиловом спирте, приготовленный из 4,8 г (0,21 г-ат.) натрия и 200 мл абс. этанола, при перемешивании и охлаждении льдом, постепенно ввели 21 г (0,13 мол.) гексафторбутадиена-1,3. Спустя сутки смесь вылили в разбавленную соляную кислоту, масло отделили, промыли водой и высушили хлористым кальцием. При этом было отмечено разложение с выделением фтористого водорода. Перегонка дала 18,9 г вещества с т. кип. 45—83°/17 мм. К этому веществу добавили несколько граммов порошкообразного силикагеля. Наблюдалось разогревание, сопровождавшееся интенсивным выделением фтористого водорода. Смесь оставили на ночь, затем извлекли эфиром. Экстракт промыли водой и высушили над хлористым кальцием. Остаток после отгонки эфира перегнали в вакууме. Получили 11,6 г (41,8% теор.) 1,4-диэтоксиперфторбутадиена-1,3, т. кип. 83—87°/17 мм. Повторно

перегонкой получили вещество с т. кип.  $83-85^{\circ}/17$  мм,  $n_D^{20}$  1,3871,  $d_4^{20}$  1,1883.  $MR$  найдено 42,44, вычислено для  $C_8F_4H_{10}O_2$  24,05.

Найдено %: С 44,41; Н 5,06.  
 $C_8F_4H_{10}O_2$ . Вычислено %: С 44,86; Н 4,71

И-к. спектр:  $\nu_{\max}$  1740  $cm^{-1}$  \*.

Диэтиловый эфир фторэтилен-1,2-дикарбоновой кислоты. К раствору 9 г 1,4-диэтоксиперфторбутадиена-1,3 в 20 мл лористого метилена постепенно, в течение 1,5—2 час., добавили около 5 мл конц. серной кислоты. Смесь периодически встряхивали в течение нескольких часов, оставили на ночь, затем тщательно промыли водой и высушили над сульфатом магния. Хлористый метилен отогнали, остаток перешли в вакууме. Получили 6,7 г (83,6% теории) диэтилового эфира фторэтилен-1,2-дикарбоновой кислоты, перешедшего при  $81-83^{\circ}/3$  мм. Это соединение обладает приятным и в то же время раздражающим запахом, напоминающим запах диэтилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты. Повторной перегонкой получили вещество, имевшее следующие константы: кип.  $74^{\circ}/1,5$  мм,  $n_D^{20}$  1,4330,  $d_4^{20}$  1,1456.  $MR$  найдено 43,14, вычислено для  $C_8FH_{11}O_4$  41,84.  $E MR = 1,3$ .

Найдено %: С 50,62; Н 5,91; F 9,82.  
 $C_8FH_{11}O_4$ . Вычислено %: С 50,52; Н 5,83; F 9,99.

1-метокси-гидроперфторбутен-2. Смесь 16,2 г (0,1 моля) гексафторбутадиена-1,3, 6 мл абс. метилового спирта и 0,8 мл триэтиламина нагревали до  $90-100^{\circ}$  в течение 4 час. в стальной пробирке емкостью 75 мл. По охлаждении смесь разложили разбавленной соляной кислотой, маслянистый слой отделили, промыли водой и высушили над хлористым кальцием. В результате перегонки получили 9,7 г (50% теории) 1-метокси-4-гидроперфторбутена-2 с т. кип.  $65-68^{\circ}/748$  мм. Повторная перегонка дала: т. кип.  $30-31^{\circ}/143$  мм,  $n_D^{20}$  1,3030,  $d_4^{20}$  1,3696;  $MR$  найдено 7,37, вычислено для  $C_5F_6H_4O$  27,31.

Найдено %: С 30,82; Н 2,23; F 58,99.  
 $C_5F_6H_4O$ . Вычислено %: С 30,94; Н 2,08; F 58,74.

И-к. спектр:  $\nu_{\max}$  1700 (сл); 1730  $cm^{-1}$ .

1-этокси-4-гидроперфторбутен-2. Реакцию провели так, как писано выше. Из 14,5 г (0,09 моля) гексафторбутадиена-1,3, 10 мл абс. метилового спирта и 1 мл триэтиламина получили 10 г (53,5% теории) 1-этокси-4-гидроперфторбутена-2, кипевшего при  $48-51^{\circ}/144$  мм. В результате повторной перегонки получили вещество с такими константами: т. кип.  $48,5^{\circ}/144$  мм,  $n_D^{20}$  1,3270,  $d_4^{20}$  1,3090;  $MR$  найдено 32,17, вычислено для  $C_6F_6H_6O$  31,92.

Найдено %: С 34,85; Н 3,03; F 54,77.  
 $C_6F_6H_6O$ . Вычислено %: С 34,63; Н 2,91; F 54,77.

И-к. спектр:  $\nu_{\max}$  1730; 1790 (сл)  $cm^{-1}$ .

1-диэтиламиноперфторбутадие-1,3. В раствор 18 г (0,25 моля) диэтиламина в 200 мл абс. эфира, при охлаждении льдом и интенсивном перемешивании, в течение получаса ввели 16,2 г (0,1 моля) гексафторбутадиена-1,3. Перемешивание при охлаждении продолжали еще час, затем осадок фторгидрата диэтиламина отфильтровали, а от фильтрата в вакууме при комнатной температуре в токе азота отогнали эфир. Перегонкой остатка получили 17,4 г (81% теории) 1-диэтиламиноперфторбутадиена-1,3 с т. кип.  $45-50^{\circ}/15$  мм. Повторной перегонкой получили вещество с

\* Здесь и во всех последующих случаях приводятся данные в интервале частот 1600—2000  $cm^{-1}$ .

т. кип.  $45^{\circ}/15$  мм и  $n_D^{20}$  1,3960. Найдено 9,29% гидролизующегося F. Вычислено для  $C_8F_5H_{10}N$  (в расчете на гидролиз одного атома F) 8,83%. И.-к. спектр:  $\nu_{\max}$  1710; 1800  $cm^{-1}$ .

Диэтиламид  $\alpha$ -гидроперфторвинилуксусной кислоты. Раствор 11 г 1-диэтиламиноперфторбутадиена-1,3 в 20 мл эфира встряхивали несколько минут с 25 мл воды, затем отделили эфирный слой и высушили его сульфатом магния. Остаток после отгонки эфира перегнали в вакууме. Получили 9,4 г (86% теории) диэтиламида  $\alpha$ -гидроперфторвинилуксусной кислоты, т. кип.  $72-74^{\circ}/5$  мм. В результате повторной перегонки получили вещество со следующими константами: т. кип.  $63,5^{\circ}/3,5$  мм,  $n_D^{20}$  1,4110,  $d_4^{20}$  1,2428;  $MR$  найдено 42,63, вычислено для  $C_8F_4H_{11}NO$  43,00.

Найдено %: C 45,23; H 5,13; F 36,14; N 6,56.

$C_8F_4H_{11}NO$ . Вычислено %: C 45,07; H 5,20; F 35,65; N 6,57.

И.-к. спектр:  $\nu_{\max}$  1660; 1800  $cm^{-1}$ .

Пиперидид  $\alpha$ -гидроперфторвинилуксусной кислоты. В 250 мл абс. эфира растворили 16 г (0,22 моля) пиперидина, затем, при охлаждении льдом и интенсивном перемешивании, в течение 45 мин. ввели 12 г (0,075 моля) гексафторбутадиена-1,3. При комнатной температуре перемешивали еще 45 мин., после чего смесь разложили льдом и разбавленной соляной кислотой. Эфирный слой отделили, водный — экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки высушили над сульфатом магния, эфир отогнали, остаток перегнали в вакууме. Получили 8 г (48% теории) пиперидида  $\alpha$ -гидроперфторвинилуксусной кислоты в виде бесцветной малоподвижной жидкости с т. кип.  $92-95^{\circ}/4$  мм. Повторная перегонка дала вещество с т. кип.  $94^{\circ}/5$  мм,  $n_D^{20}$  1,4420,  $d_4^{20}$  1,3203;  $MR$  найдено 45,13, вычислено для  $C_9F_4H_{11}NO$  45,48.

Найдено %: C 48,16; H 4,71; F 34,00.

$C_9F_4H_{11}NO$ . Вычислено %: C 48,00; H 4,92; F 33,75.

И.-к. спектр:  $\nu_{\max}$  1660; 1800  $cm^{-1}$ .

Взаимодействие гексафторбутадиена-1,3 с этиламино. В раствор 20 мл этиламина в 150 мл абс. эфира, при перемешивании и охлаждении смесью льда и соли, в течение получаса ввели 16 г гексафторбутадиена-1,3. Перемешивание продолжали еще 15 мин. при охлаждении и 30 мин. при комнатной температуре. Затем реакционную смесь разложили льдом и разбавленной соляной кислотой, эфирный слой отделили, водный — экстрагировали эфиром. Соединенные эфирные вытяжки оставили на ночь, после чего выделившиеся кристаллы бис-этиламида фторэтилен-1,1-дикарбоновой кислоты отфильтровали (4,5 г) и перекристаллизовали из воды. Т. пл.  $195^{\circ}$ .

Найдено %: C 51,10; H 6,87; F 10,06; N 14,94.

$C_8FH_{13}N_2O_2$ . Вычислено %: C 51,05; H 6,96; F 10,10; N 14,89.

От фильтрата в вакууме отогнали эфир. Получили 0,7 г кристаллического остатка, представляющего собой этиламид  $\alpha$ -гидроперфторвинилуксусной кислоты. Т. пл.  $55-56^{\circ}$  (из *n*-октана).

Найдено %: C 38,56; H 3,86; N 7,59.

$C_6F_4H_7NO$ . Вычислено %: C 38,92; H 3,81; N 7,56.

т элементоорганических соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
21 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1952, 4423. <sup>2</sup> M. Prober, W. T. Miller, J. Am. Chem. Soc., 71, 590 (1949). <sup>3</sup> R. N. Haszeldine, J. E. Osborn, J. Chem. Soc., 1955, 3880.



Е. А. МАКСИМЮК и Г. С. ГИНЗБУРГ

## ПОЛЯРОГРАФИЯ $\alpha$ -АЛАНИНАТА МЕДИ

(Представлено академиком А. А. Гринбергом 20 X 1958)

В опубликованных ранее работах (<sup>1, 12</sup>) было показано, что в случае замедленной стадии разряда комплекса специфическая адсорбция адденда смещает потенциал полуволны на ртутном капельном электроде в направлении, определяемом знаком заряда иона и величиной адсорбционного потенциала, а также что специфическая адсорбция самого разряжающегося иона приводит к резкому сдвигу потенциала полуволны в положительную сторону. Цис- и транс-изомеры проявляют различную склонность к специфической адсорбции, благодаря чему можно по величине потенциала полуволны идентифицировать эти изомеры. Правда, такое различие наблюдается только у нейтральных молекул и одновалентных ионов. У трехвалентного иона  $[\text{Co en}_2(\text{NH}_3)_2]^{3+}$  обнаружить разницу в величинах потенциалов полуволн цис- и транс-изомеров не удалось, так как в этом случае заряд иона (3+) подавляет влияние полярности иона.

А. А. Гринберг и З. Е. Гольбрайх (<sup>3</sup>) детально изучали свойства игольчатой и пластинчатой форм гликоколята меди. Попытка объяснить различие в кристаллическом строении двух форм гликоколята меди наличием цис- и транс-изомерии, подобно тому как А. А. Гринбергу и Б. В. Птицыну (<sup>4</sup>) это удалось установить для игольчатой и пластинчатой форм гликоколята двухвалентной платины, не увенчалась успехом. Снимая полярограммы в растворах различной концентрации игольчатой и пластинчатой форм гликоколята меди, мы также не смогли найти различия в потенциалах полуволн. Таким образом, до настоящего времени не найдена разница между игольчатой и пластинчатой формами гликоколята меди в водном растворе.

В 1956 г. З. Е. Гольбрайх впервые получил пластинчатую форму  $\alpha$ -аланината меди(<sup>5</sup>). З. Е. Гольбрайх предпринял попытку установить различие в строении игольчатой и пластинчатой форм  $\alpha$ -аланината меди, но, высказав предположение о возможности существования цис- и транс-изомерии, не нашел к тому доказательств.

В настоящей работе изучался характер восстановления обеих форм  $\alpha$ -аланината меди на капельном ртутном электроде. Соответствующие разновидности  $\alpha$ -аланината меди были получены по методу З. Е. Гольбрайха (<sup>5</sup>). Исследуемое вещество растворялось в 0,1 N растворе сульфата калия, служившего фоном. Для подавления максимумов применялась желатина. В качестве анода служил сульфатный закисный ртутный электрод.

Из рис. 1 видно, что потенциалы полуволн игольчатой и пластинчатой форм  $\alpha$ -аланината имеют различное значение. Потенциалы полуволн игольчатых кристаллов  $\alpha$ -аланината более положительные, чем потенциалы полуволн пластинчатых кристаллов. Полярографический метод не дает возможности однозначно приписать той или другой форме цис- или транс-строение, но при наличии других данных о возможности цис- и транс-изомерии у изучаемых форм  $\alpha$ -аланината меди игольчатой форме можно приписать цис-строение.



Прочность гликоколята и  $\alpha$ -аланината меди практически одинакова. Средние величины отрицательных логарифмов констант нестойкости, полученных различными методами, равны для гликоколята меди 15,2, а для  $\alpha$ -аланината меди 15,2 (6).

Из рис. 1 следует, что потенциалы полуволн гликоколята меди имеют более отрицательное значение и, следовательно, при одинаковой прочности гликоколят меди обладает меньшей специфической адсорбцией, чем  $\alpha$ -аланинат.

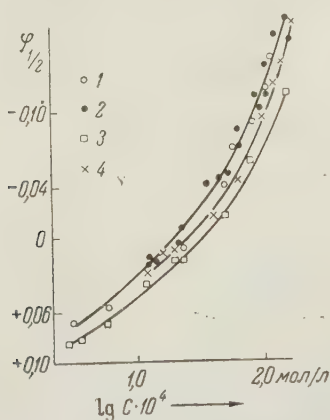


Рис. 1. Зависимость потенциала полуволны от концентрации соли. 1 — игольчатая форма гликоколята меди, 2 — пластинчатая форма гликоколята меди, 3 — игольчатая форма  $\alpha$ -аланината меди, 4 — пластинчатая форма  $\alpha$ -аланината меди

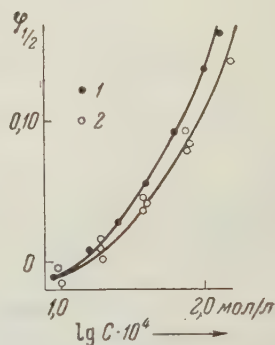


Рис. 2. Зависимость потенциала полуволны от концентрации гликоколята меди при 20° (1) и при 50° (2)

Полученные результаты относятся к температуре 20°.

Как видно из рис. 2, при 50° потенциалы полуволн игольчатой и пластинчатой форм гликоколята меди в области низких концентраций совпадают с потенциалами полуволн при 20°, при более высоких концентрациях потенциалы полуволн при 50° сдвигаются в положительную сторону. Подобным образом ведет себя пластинчатая форма  $\alpha$ -аланината меди. Что же касается игольчатой формы  $\alpha$ -аланината меди, то здесь кривые зависимости потенциала полуволн от концентрации при 20 и 50° совпадают на всем протяжении.

Первый ленинградский медицинский институт  
им. И. П. Павлова

Поступило  
16 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. А. Максимюк, Г. С. Гинзбург, ДАН, 105, № 4, 755 (1955).
- <sup>2</sup> Е. А. Максимюк, Г. С. Гинзбург, ЖОХ, 26, 1572 (1956).
- <sup>3</sup> А. А. Гринберг, З. Е. Гольбрайх, ЖОХ, 11, 1039 (1941).
- <sup>4</sup> А. А. Гринберг, Б. В. Птицын, Изв. Инст. платины, 9, 55 (1932).
- <sup>5</sup> З. Е. Гольбрайх, Журн. неорг. хим., 1, в. 8, 1739 (1956).
- <sup>6</sup> Stability Constants of Metal-ion Complexes, London, 1957.

П. С. МЕЛЕШКО

## О ВЫСШЕМ ГИДРАТЕ ОКСИДИ ЖЕЛЕЗА

(Представлено академиком И. И. Черняевым 25 X 1958)

В обширной литературе, посвященной вопросу о составе коллоидной гидроокиси железа, имеется немало указаний на существование высших гидратных форм (содержащих от трех до девяти молекул воды на две молекулы окиси железа). Однако критическое рассмотрение результатов исследований различных авторов вызывает сомнение в большинстве полученных данных из-за несовершенства примененных методов. Это, в первую очередь, относится к работам, в которых применялись методы старой препаративной химии, непригодные для исследования коллоидно-дисперсных систем (<sup>1-4</sup>). То же можно сказать и об исследованиях, авторы которых использовали методы физико-химического анализа, вполне применимые при анализе крупнокристаллических фаз, перенося их в область изучения коллоидно-дисперсных систем без учета специфических особенностей последних (<sup>5-10</sup>).

Методом, позволяющим однозначно определить содержание химически связанной воды в коллоидном гидрате, является метод «третьего компонента», предложенный П. Т. Данильченко (<sup>11</sup>). Анализ постаревшего геля гидроокиси железа по методу П. Т. Данильченко показал, что он представляет собой моногидрат  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (<sup>12</sup>). Исследование свежееосажденных препаратов коллоидной гидроокиси железа (<sup>13, 14</sup>) позволило обнаружить гидраты состава  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  — непрочные соединения, обезвоживающиеся при обычной температуре до устойчивого моногидрата. Несмотря на то, что в учебной литературе состав гидроокиси железа издавна принято выражать формулой  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), доказать существование такого гидрата до последнего времени не удавалось. Можно было допустить, что причиной тому является крайняя неустойчивость трехводного гидрата, но при известных условиях получение его все же осуществимо.

Чтобы предотвратить разложение свежееосажденного коллоидного гидрата окиси железа, представлялось необходимым по возможности понизить температуру получения и исследования гидрогеля, а также максимально сократить период существования препарата с момента его получения до анализа, поэтому ранее применяемая методика исследования (<sup>13</sup>) была модифицирована. Гель гидроокиси железа был получен путем приливания определенного объема 1 N раствора  $\text{FeCl}_3$  к такому же объему 2 N раствора аммиака. Концентрации обоих растворов были строго установлены. Затем в реакционную колбу было прилито (при интенсивном размешивании) рассчитанное количество титрованного 0,2 N раствора  $\text{HCl}$  до полной нейтрализации избытка аммиака. Применяв в качестве третьего компонента хлористый аммоний, мы, таким образом, освободились от необходимости производить промывку препарата (на что обычно требовалось не менее 20 суток).

Осаждался гидрогель при температуре воздуха не выше 2° (реакционная колба была помещена в снег, реагирующие растворы предварительно охлаждены до 1°). Пять порций отфильтрованного и уплотненного на холоду гидрогеля были помещены в пробирки с охлажденными растворами  $\text{NH}_4\text{Cl}$  различных концентраций (от 5 до 25%). Пробирки были поставлены в стакан со снегом и перенесены в холодильник, где находились при температуре ниже 2°. Сквозь пробки во всех пробирках были продеты мешалки из

серебряной проволоки, с помощью которых содержимое пробирок осторожно по перемешивалось по несколько раз в день. После установления адсорбционного равновесия, на шестые сутки после получения геля, были отобраны

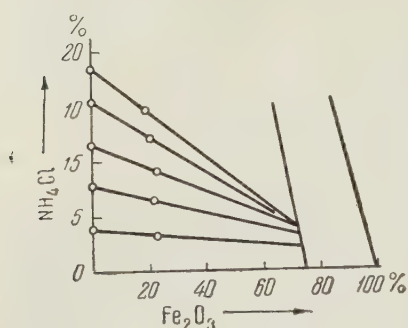


Рис. 1

навески равновесных растворов и смесей твердой и жидкой фазы для анализа. Результаты исследования системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$  представлены табл. 1 и нанесены на треугольную диаграмму (<sup>11</sup>), см. также рис. 1).

Как видно на диаграмме, три прямых состава смеси ЖТ, соответствующие вышедшим концентрациям равновесных растворов, пересеклись в одной точке. Проведенная через эту точку «гипотенуза» состава гидрата» делит ось абсцисс процентном отношении  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O} = 75/25$ , что соответствует гидрату  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (вычислено 74,71%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Для получения более точных состав гидрата определялся также путем вычислений (<sup>11,13</sup>). Диаграмма показывает, что в пробах I и II предельная адсорбция растворенного вещества на поверхности гидрогеля достигнута не была, поэтому данные анализа этих проб при вычислении состава гидрата не использовались. Чтобы найти содержание безводного вещества в гидрате  $x$ , в уравнение

$$x = \frac{a'a''c''(100 - c') - a'a''c'(100 - c'')}{a'(100 - c')(c'' - b'') - a''(100 - c'')(c' - b'')} \quad (13)$$

попеременно подставлялись значения  $c'$  и  $c''$ ,  $a'$  и  $a''$ ,  $b'$  и  $b''$ , соответствующие трем парам проб: III и IV, III и V, IV и V. Полученные значения составляют:  $x_{\text{III-IV}} = 75,64$ ;  $x_{\text{III-V}} = 75,06$ ;  $x_{\text{IV-V}} = 74,41$ . Среднее трех значений равно 75,04 %.

Таким образом, аналитические данные хорошо согласуются с полученными графическим путем. Если принять во внимание неизбежные ошибки опыта, то наличие трехводного гидрата окиси железа можно считать доказанным, вместе с тем установлены условия его существования. Это дополняет наши сведения о вышедших гидратах окиси железа. Примененная методика исследования расширяет возможности изучения свежесаженных коллоидных гидратов.

Крымский государственный медицинский институт  
им. И. В. Сталина  
г. Симферополь

Поступило  
21 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> O. Ruff, Ber., 34, 3417 (1901). <sup>2</sup> H. W. Foot, B. Saxton, J. Am. Chem. Soc., 38, 588 (1916); 39, 627 (1917). <sup>3</sup> R. Willstätter, H. Kraut, W. Fremery Ber., 57, 1499 (1924). <sup>4</sup> D. Tommasi, Ber., 12, 2334 (1929). <sup>5</sup> I. M. Van Bemmelen, Zs. anorg. Chem., 20, 186 (1899). <sup>6</sup> A. Simon, Th. Schmidt, Koll. Zs. 36,65 (1925). <sup>7</sup> H. Gaunt, F. Uscher, Trans. Farad. Soc., 24, 32 (1928). <sup>8</sup> G. Nutting, H. Garside, Zs. anorg. Chem., 179, 49 (1929). <sup>9</sup> Е. Я. Роде, ЖРФХО, 62, 1443 (1930). <sup>10</sup> З. П. Чешева, Изв. Инст. колл. хим., 2, 20 (1934). <sup>11</sup> П. Т. Данильченко, Журн. анал. хим., 2, в. 5, 299 (1947). <sup>12</sup> П. Т. Данильченко, М. И. Булыгина, Изв. Крымск. пед. инст., Симферополь, 13, 13 (1948). <sup>13</sup> П. С. Мелешко, Аморфные гидраты окиси железа, Диссертация, ИОНХ АН СССР, 1948. <sup>14</sup> П. Т. Данильченко, П. С. Мелешко, Тр. Крымск. фил. АН СССР, 14, в. 1, 3 (1953).



Академик А. Н. ЕСМЕЯНОВ, И. Ф. ЛУЦЕНКО и С. В. ПОНОМАРЕВ

## ПОЛУЧЕНИЕ КЕТОНОВ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМ ОЛОВА В $\alpha$ -ПОЛОЖЕНИИ К КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЕ

Продолжая исследование простейших металлических энолятов (<sup>1</sup>), мы предприняли попытку получить их обменной реакцией алколятов металлов с ацетатами энольных форм. В настоящей статье изложены результаты изучения взаимодействия энолацетатов с триалкилметоксистианами.

При сливании эквивалентных количеств  $R_3SnOCH_3$  и ацетата энола происходит умеренное разогревание, и из реакционной смеси могут быть отогнаны алкилацетат (количественно) и оловоорганическое соединение (с выходом 70—95%). Подробное изучение полученных таким образом оловоорганических производных показало, что они представляют собой не эноляты триалкилолова, а изомерные им  $\alpha$ -металлированные кетоны.

Вопрос о том, имеет ли оловоорганическое соединение, полученное из изопропенилацетата и  $R_3SnOCH_3$ , кетонное строение  $R_3SnCH_2COCH_3$  (I) или энолятное строение  $R_3SnOC=CH_2$  (II), может быть решен спектроскопиче-

ски — исследованием инфракрасного спектра и спектра комбинационного рассеяния света в двух областях: в области  $1600—1700\text{ см}^{-1}$ , где расположены полосы колебаний связи  $C=C$  и  $C=O$ , и в области  $\sim 3000\text{ см}^{-1}$ , где расположены полосы валентного колебания  $C-H$ .

В инфракрасных спектрах полученных оловоорганических соединений обнаружено интенсивное поглощение при  $1684\text{ см}^{-1}$  ( $R=C_4H_9$ ) и при  $1686\text{ см}^{-1}$  ( $R=C_2H_5$ )\*. Для алифатических кетонов характерны полосы в области  $1700—1725\text{ см}^{-1}$ . Однако при наличии в молекуле двойной связи или ароматического кольца, сопряженных с  $C=O$ -группой, частота колебаний кетонной карбонильной группы понижается до  $1665—1685\text{ см}^{-1}$ . В соединениях со структурой (I) в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе имеется атом олова относительно высокой поляризуемости, который должен вызывать понижение частот колебаний, аналогичное эффекту, создаваемому двойной связью или ароматическим кольцом, что в действительности и наблюдается. Следует указать, что в случае  $\alpha$ -меркурированных кетонов это смещение наблюдается в еще большей степени, и для 6 исследованных ртутных кетонов полосы поглощения лежат при  $1660—1670\text{ см}^{-1}$ .

В спектре комбинационного рассеяния света синтезированных оловоорганических соединений найдена полоса  $1671\text{ см}^{-1}$ .

Полученные значения частот слишком высоки для  $C=C$ -связи (структура (II)). Для ранее описанного нами винилата лития (<sup>1</sup>) полоса поглощения в инфракрасном спектре, отвечающая колебаниям двойной связи, находится при  $1610\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, ни в инфракрасных спектрах, ни в спектрах комбинационного рассеяния света не обнаружено полос поглощения в области  $\sim 3040—3090\text{ см}^{-1}$ , которых следовало бы ожидать при структуре (II).

\* Пользуемся случаем поблагодарить Л. А. Казицыну, Е. Г. Трещову и Б. В. Локчина, которые провели спектроскопическое исследование триэтилацетониллолова и трибутилацетониллолова.





олова из трибутилстаннана и диазоацетона. Это соединение описано как густая желтая жидкость с т. кип.  $130-134^{\circ}/14$  мм. Никаких других характеристик, в том числе и анализа на содержание углерода и водорода, не приведено, а анализ на олово расходится с вычисленным более чем на 1%.

Полученный нами и охарактеризованный полным анализом и и.-к. и у.-ф. спектрами образец трибутилацетонилолова представляет собой бесцветную жидкость с т. кип.  $130-132^{\circ}/2$  мм. Перегонка соединения при более высоком остаточном давлении (4—5 мм) приводит к заметному разложению вещества, которое в этих условиях перегоняется в виде желтой жидкости. Эти данные, а также значительное расхождение в температурах кипения позволяют думать, что М. Лесбр получил и описал не чистое соединение.

Исходные триалкилметоксистаннаны получались с выходами 70—80% из триалкилхлорстаннана и метилата натрия в абсолютном метиловом спирте.

$(C_2H_5)_3SnOCH_3$  — т. кип.  $73-74^{\circ}/13$  мм,  $n_D^{20}$  1,4760,  $d_4^{20}$  1,3065;  $(C_3H_7)_3SnOCH_3$  — т. кип.  $87-88^{\circ}/3$  мм,  $n_D^{20}$ ...,  $d_4^{20}$ ...;  $(C_4H_9)_3SnOCH_3$  — т. кип.  $101-102^{\circ}/2$  мм,  $n_D^{20}$  1,4745,  $d_4^{20}$  1,1690.

Получение триэтилацетонилолова. К 11,8 г (0,05 моля) триэтилметоксиолова добавлено 5 г (0,05 моля) изопропенилацетата. Реакционная смесь заметно разогревается. После получасового нагревания при  $40-50^{\circ}$  отогнан метилацетат. Остаток перегнан в вакууме, т. кип.  $100,5-101^{\circ}/6$  мм, выход 12,3 г (95% теории). Аналогично получены и остальные соединения.

Реакция триэтилацетонилолова с водой. К 2,6 г (0,01 моля) триэтилацетонилолова добавлено 0,2 г воды. Через 1 мин. смесь разогревается и полностью закристалливается в гидроокись триэтилолова, т. пл.  $44^{\circ}$ .

Московский государственный университет  
имени М. В. Ломоносова

Поступило  
25 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, Р. М. Хомутов, ДАН, 120, 1049 (1958). <sup>2</sup> G. Kerk, J. Noltes, Tin and Uses, № 37, 10 (1956). <sup>3</sup> M. Lesbre, R. Buisson, Bull. Soc. Chim. France № 10, 1204 (1957).

А. М. РУБИНШТЕЙН, В. А. АФАНАСЬЕВ, В. М. АКИМОВ,  
Н. А. ПРИБЫТКОВА и К. И. СЛОВЕЦКАЯ

# ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{ZrO}_2$ -КАТАЛИЗАТОРОВ

(Представлено академиком А. А. Баландиным 17 X 1958)

Это исследование является развитием работ, проводимых нами по изучению бинарных катализаторов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  <sup>(1,2)</sup>.  $\text{ZrO}_2$  применяется в качестве добавки или компонента смешанных катализаторов, однако нам не из-

Таблица 1  
Опытные данные, полученные с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{ZrO}_2$ -катализаторами

Содержание $\text{ZrO}_2$ , мол. %	$\text{pH}$ осадк	Термич. обра- ботка, °C	Насыпной вес, г/см <sup>3</sup>	S, м <sup>2</sup> /г	Степень пре- вращ. i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH, %	
					245°	260°
0*	8,5	400	—	284	—	77
5	8,7	400	0,76	403	33	76
10	8,9	400	0,71	392	39	82
15	9,0	400	0,71	396	48	84
25	9,2	400	0,76	393	55	89
50 (47)	9,5	400	0,85	362	47	88
100	9,0	400	1,3	120	—	42**
5		600	0,73	250	69	91
10		600	0,70	241	53	86
15		600	0,69	240	54	92
25		600	0,76	236	76	95
50		600	0,86	198	72	90
100		600	1,3	41	—	45***
0		750	—	135	—	86
5		750	0,72	196	45	70
10		750	0,70	191	37	75
15		750	0,69	171	47	85
25		750	0,79	160	72	93
50		750	0,86	143	58	91
100		750	1,4	13	—	31***

\* Чистая  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

\*\* При 300°, включая 1% дегидрирования.

\*\*\* При 320°, включая 3% дегидрирования.

каждого препарата прокаливали при 400, 600 и 750°. При этом определялась потеря воды; оказалось, что уже при 400° обезвоживание гидроксидов достаточно велико и что катализаторы состоят из окисей. При повышении температуры прокаливания до 750° дополнительно удалялось толь-

вестны ни работы, в которых были бы описаны результаты, полученные при систематическом изменении соотношений компонентов условий термической обработки, ни работы, в которых была бы определена удельная активность подобных катализаторов. Структурному изучению системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $\text{ZrO}_2$  посвящены статья <sup>(3)</sup>, в которой рассмотрен эффект взаимной защиты от кристаллизации компонентов, и работа <sup>(4)</sup> содержащая подробное рентгеноструктурное описание таких препаратов.

Мы исследовали разложение абсолютного изопропилового спирта на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $\text{ZrO}_2$  катализаторах, приготовленных совместным осаждением из взятых в соответствующих соотношениях объемов 10% растворов нитратов Al и Zr 10% аммиаком при комнатной температуре и конечном  $\text{pH}$  8,7—9,5. Промытые и сформованные осадки сушили при 110°, и отдельные порции

до 2% воды, которая находилась в катализаторах, прокаленных при 400°, в адсорбированном состоянии. Готовые, прокаленные катализаторы представляли зерна с сечением 1,2—1,3 мм. В основных опытах в реактор загружали 3 см катализатора. Разложение  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  проводили в проточной системе <sup>(1)</sup> с объемной скоростью 1,0 час.<sup>-1</sup>, определяя активность по объему и составу выделившегося газа. Из опытных данных величины константы скорости реакции  $K$  рассчитывали по уравнению  $K = \frac{\Delta m}{M - m/2}$  <sup>(5)</sup>, а из величин  $K$  и  $S$  (удельная поверхность) — удельную активность  $A_{\text{уд}}$  (табл. 1). Ве-

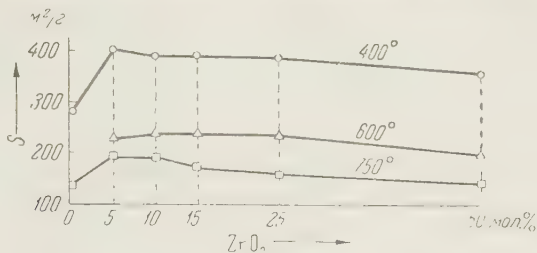


Рис. 1

личины  $S$  были получены путем измерения изотерм адсорбции паров бензола при 20° динамическим методом <sup>(6)</sup> с расчетом по уравнению БЭТ. Соответствующие данные представлены на рис. 1, показывающем, что исследованные катализаторы имели очень сильно развитую поверхность и были довольно термостабильными, поскольку их поверхность оказывалась весьма большой даже после прокаливания при 750°. Здесь явно сказывается взаимное защитное действие компонентов катализаторов от кристаллизации (спекания). Об изменении пористой структуры катализаторов при прокаливании можно судить по рис. 2, на котором приведены рассчитанные по уравнению Кельвина кривые распределения пор по диаметрам у катализатора с 10 мол. %  $\text{ZrO}_2$ : имеет место смещение и расширение максимума на кривых с повышением температуры прокаливания. Эта картина типична для изменений, происходящих при термической обработке катализаторов изучаемой системы.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $\text{ZrO}_2$ -катализаторы были активными уже при 230°, тогда как сама  $\text{ZrO}_2$  имела такую же активность лишь при 300°. В целях экономии места мы приводим в табл. 1 степени превращения, характеризующие общую активность, лишь для температур 245 и 260°. На всех бинарных катализаторах в этих условиях протекала только дегидратация  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ . Рассматривая данные табл. 1, следует отметить, что у катализаторов, прокаленных при 400°, добавка 5 мол. %  $\text{ZrO}_2$  совсем не повышает, а при 10 мол. % и более мало повышает общую активность. Повышение активности здесь явно обусловлено значительно большими величинами  $S$  бинарных катализаторов по сравнению с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Таковы же результаты сопоставления общей активности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и бинарных катализаторов, прокаленных при 750°; вначале, несмотря на большие величины  $S$ , бинарные катализаторы менее активны, чем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и только начиная с 15 мол. %  $\text{ZrO}_2$  имеют равную с ней активность. Таким образом, можно сделать вывод, что активация  $\text{Al}_2\text{O}_3$  добавкой  $\text{ZrO}_2$  в этих условиях не имеет места.

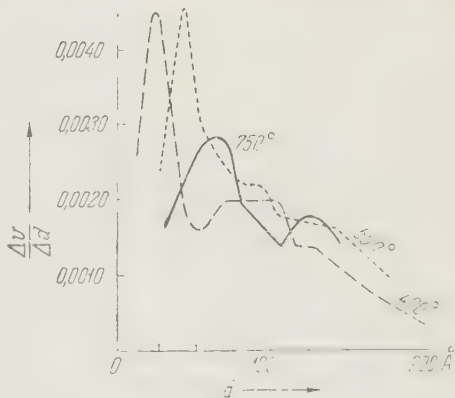


Рис. 2



На рис. 3 приведен график — изменение  $A_{уд}$  с составом и температурой прокаливания катализаторов (1—750°, 2—600°, 3—400°) для опытов при 260°; аналогичная картина получена и для опытов при 245 и 230°, хотя в этих случаях имеется некоторый разброс точек в области 5—15 мол. %  $ZrO_2$ . По рис. 3 видно, что, начиная с 5 и до 15 мол. %  $ZrO_2$ ,  $A_{уд}$  возрастает, а затем уже не меняется с составом: начиная с 15 мол. %  $ZrO_2$  для различных температур прокаливания  $A_{уд}$  образует систему прямых, параллельных оси концентраций. Постоянство  $A_{уд}$  в широком интервале концентраций  $ZrO_2$  заставляет считать, что в описанных условиях реакция протекает только на  $Al_2O_3$  и что  $ZrO_2$  ведет себя только как инертный носитель. Как видно из данных табл. 1 ( $S$  и степени превращения) и рис. 3,  $A_{уд}$  чистой  $Al_2O_3$  больше  $A_{уд}$  бинарных катализаторов; более подробное изучение  $A_{уд}$   $Al_2O_3$  показало, что она уже при 245° равна  $2,25—2,58 \cdot 10^{-4}$  моль/м<sup>2</sup>мин.

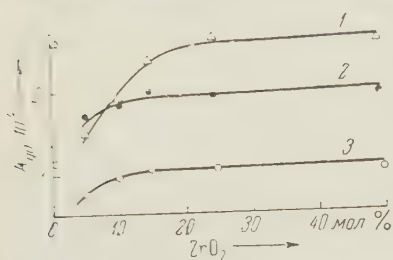


Рис. 3

т. е. того же порядка, как  $A_{уд}$  бинарных катализаторов при 260°. Все это находится в хорошем согласии с данными рентгеновского анализа катализаторов (в котором участвовала также Л. Д. Кресталова), проведенного в камерах РКД асимметрическим методом на излучении  $CuK\alpha$  с  $Ni$ -фильтром. Идентификация фаз производилась по табличным данным для чистых компонентов (4) и путем сопоставления с рентгенограммами чистых компонентов, полученных в тех же условиях. На рентгенограммах бинарных катализаторов, прокаленных при 400°, обнаружены отражения  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , ослабевающие с увеличением концентрации  $ZrO_2$ , которая, по-видимому, в катализаторах этой серии аморфна. На рентгенограмме  $ZrO_2$  (400°) имеются сильные линии тетрагональной и очень слабые — моноклинной  $ZrO_2$ . Серия 600° дала для бинарных катализаторов аналогичную картину, с той разницей, что на рентгенограмме катализатора с 47 мол. %  $ZrO_2$  появились слабые линии тетрагональной модификации  $ZrO_2$ ; чистая  $ZrO_2$  оказалась моноклинной с примесью тетрагональной формы. Катализаторы серии 750 дали рентгенограммы, на которых, начиная с 10 мол. %  $ZrO_2$ , помимо линий  $\gamma$ - $Al_2O_3$  появляются линии тетрагональной  $ZrO_2$ ; чистая  $ZrO_2$  этой серии представляет моноклинную форму лишь со следами тетрагональной в виде примеси. Таким образом, мы установили, что в катализаторах, полученных совместным осаждением,  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$  находятся в виде самостоятельных фаз и твердых растворов не образуют (что следует из расчетов параметров решеток). Это находится в хорошем соответствии с данными Руффа и Эберта (4), нашедших, что до 1800°  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$  не взаимодействуют с образованием твердых растворов.

Мы поставили с катализаторами, прокаленными при 600°, дополнительные опыты при 320°, поскольку в этих условиях активность чистой  $ZrO_2$  значительна. Это потребовало увеличения объемной скорости до 12 час<sup>-1</sup>. В этих опытах мы получили следующие значения:  $A_{уд} \cdot 10^4 = 17; 15; 23; 23$  и 25 соответственно при 5; 10; 15; 25 и 47 мол. %  $ZrO_2$ , причем шла только дегидратация спирта, тогда как на чистой  $ZrO_2$  имела место и дегидрогенизация. Приведенные данные показывают, что повышение температуры и объемной скорости в общем не изменило картины, изображенной на рис. 3, и не повлияло на сделанные из нее и табл. 1 выводы.

Что касается увеличения общей активности в интервале 400—600° (табл. 1) и  $A_{уд}$  с температурой прокаливания (рис. 3), то их можно объяснить разрушением наиболее тонких пор, трудно доступных для молекул спирта, имеющих как у катализаторов серии 400°, так (в меньшей степени) и у катализаторов, прокаленных при 600°, поскольку падающая на эти поры доля  $S$  входит в расчет  $A_{уд}$ .

В заключение отметим, что полученные нами рентгеноструктурные данные указывают на то, что  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  стабилизирует тетрагональную форму  $\text{ZrO}_2$  и значительно повышает температуру ее фазового превращения в моноклинную форму.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
19 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

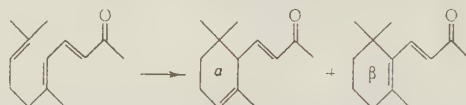
- <sup>1</sup> А. М. Рубинштейн, А. А. Слинкин, Н. А. Прибыткова, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 814; А. М. Рубинштейн, В. М. Акимов, А. А. Слинкин, Докл. Всесоюзн. конфер. по физике и физ. химии катализа, 1, Изд. АН СССР (литогр.) (1958). <sup>2</sup> А. М. Рубинштейн, Н. А. Прибыткова, Изв. АН СССР, ОХН, 1959 (в печати). <sup>3</sup> Н. В. Weiser, W. O. Milligan, G. A. Mills, J. Phys. Coll. Chem., 52, 942 (1948). <sup>4</sup> O. Ruff, F. Ebert, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 180, 27 (1929). <sup>5</sup> А. А. Баландин, А. Х. Борк, Zs. Phys. Chem., B 33, 73 (1936). <sup>6</sup> А. М. Рубинштейн, В. А. Афанасьев, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1294.

В. А. СМИТ, А. В. СЕМЕНОВСКИЙ, В. М. МЕДВЕДЕВА и В. Ф. КУЧЕРОВ

## О ХАРАКТЕРЕ ЦИКЛИЗАЦИИ ПСЕВДОИОНОНА НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ $\alpha$ -ИОНОНА

(Представлено академиком Б. А. Казанским 30 X 1958)

Изучению условий циклизации псевдоионона посвящено большое число экспериментальных исследований (<sup>1-8</sup>), и этими работами было показано, что псевдоионон под действием различных кислот превращается в смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -иононов. Соотношение образующихся  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеров в значительной степени зависит от природы циклизующего агента. В настоящее время общепризнано, что для получения  $\beta$ -ионона специфическим циклизующим агентом является концентрированная серная кислота в растворе эфира или уксусной кислоте, тогда как для получения  $\alpha$ -ионона нужно применять 60%-ную серную или фосфорную кислоты или лучше всего — трехфтористый бор.



Однако анализ большого литературного материала по циклизации разнообразных изопrenoидных соединений позволяет предположить, что независимо от природы агента почти во всех случаях первоначальным продуктом реакции является  $\alpha$ -изомер (<sup>9-13</sup>), который в дальнейшем при действии кислых агентов способен превращаться в более устойчивую сопряженную систему  $\beta$ -изомера (<sup>14,15</sup>). В соответствии с этим специфический характер действия различных циклизующих агентов должен сводиться только к их большей или меньшей способности к изомеризации первоначально образующегося  $\alpha$ -изомера.

С целью экспериментального подтверждения этого предположения нами была изучена циклизация псевдоионона под действием серной кислоты при различных температурах (от +60 до -60°). В качестве циклизующего агента применялась 100%-ная серная кислота, которая дает наименьшее количество побочных продуктов. Во всех опытах в качестве растворителей употреблялись нитрометан или нитропропан, которые обладают низкой температурой замерзания и способны хорошо растворять серную кислоту. Стандартная методика проведения опытов заключалась в следующем: к раствору 15 мл серной кислоты в 20 мл нитрометана при перемешивании прибавляли 10 г псевдоионона. Температура проведения реакции во время прибавления и при последующей выдержке регулировалась наружным охлаждением. Реакционную массу (красная гомогенная жидкость) выливали при перемешивании в смесь 200 мл ледяной воды и 150 мл петролейного эфира. После экстракции, промывания раствором бикарбоната натрия, сушки и отгонки растворителя остаток путем перегонки в вакууме отделяли от смолистого остатка. Дистиллат без дополнительной очистки анализировали на содержание  $\alpha$ - и  $\beta$ -ионона по у.-ф. спектрам\*. Количество  $\beta$ -изомера определяли по интенсивности характерного для него максимума поглощения при 296 мμ

\* Спектры снимались при участии Т. М. Фадеевой.

=10700), а количество  $\alpha$ -изомера—по интенсивности поглощения в области 5—227 м $\mu$  ( $\epsilon$  = 14200) с учетом небольшого поглощения в этой области, которым обладает  $\beta$ -ион ( $\epsilon$  = 6500). Как было показано с помощью анализа заведомых смесей, ошибка в определении количества изомерных ионов этим методом не превышает  $\pm 2\%$ . В отдельных случаях чистота образующихся  $\alpha$ - и  $\beta$ -ионов подтверждалась по возможности количественным делением их кристаллических производных.

Таблица 1

Серная кислота, мол. на моль псевдоиона	Т-ра, °C	Время, мин.	Выход перегнанного продукта, %	У.-ф. спектры, $\epsilon$		Содержание в смеси, %	
				$\lambda = 226$ м $\mu$	$\lambda = 296$ м $\mu$	$\alpha$ -ион	$\beta$ -ион
6:1	+10	3	70	6875	10160	5	95
	0	2	73	8050	8800	19	82
	от -35 до -40	3	90	12500	2980	72	28
	от -35 до -40	300	72	6330	9550	4	89
	-60	60	75	13200	1700	86	16
2:1	+10	3	85	10690	4050	59	38
	-30	4	80	13400	1730	88	16
	-30	180	80	12420	2130	79	20
1:1	+10	3	83	11050	2780	67	26
	0	5	73	—	—	Циклизация прошла не-полностью	
0,4:1	-10	50	80	10800	2610	66	24
	+10	3	83	—	—	Полностью регенерирован псевдоион	
	+30	3	78	—	—	Циклизация прошла не-полностью	
11:1	+60	2	62	7350	2880	48	27
	-40	5	83	12810	2070	82	19
95% Н	+10	1	85	6000	6400	15	60
	-40	1	83	13250	1740	87	16

\* Опыт в нитропропане.

\*\* 95%-ная  $H_2SO_4$

Полученные результаты приведены в табл. 1. Как видно из этих данных, отношение образующихся  $\alpha$ - и  $\beta$ -ионов целиком определяется условиями циклизации, т. е. временем, температурой и количеством серной кислоты. При проведении реакции при  $-60^\circ$  получающийся продукт почти не содержит  $\beta$ -иона даже при продолжительном времени реакции (опыт № 5). При том же количестве серной кислоты (6 мол. на моль псевдоиона) при  $40^\circ$  можно получать в зависимости от времени реакции смеси с преимущественным содержанием  $\alpha$ -иона (опыт № 3) или  $\beta$ -иона (опыт № 4), причем при этой температуре можно с успехом проводить реакцию с 95%-ной серной кислотой (опыт № 17). С повышением температуры циклизации наблюдается резкое увеличение образования  $\beta$ -иона, и при  $+10^\circ$  даже при минимальном времени реакции в образующейся смеси практически не содержится  $\alpha$ -иона (опыт № 1).

Изменить соотношение  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомера можно также варьируя количество циклизующего агента. Так, при уменьшении количества серной кислоты 1 моля на моль псевдоиона даже при  $+10^\circ$  в продукте циклизации содержится до 67%  $\alpha$ -иона (опыт № 9). Дальнейшее снижение количества серной кислоты (до 0,4 моля) ведет к образованию смесей с преимущественным содержанием  $\alpha$ -иона даже при  $+60^\circ$  (опыт № 14). Увеличение количества серной кислоты (до 11 мол.) не приводит к существенному изменению соотношения  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеров при  $-40^\circ$  (опыт № 15).

Рассмотренные выше результаты показывают, что первоначальным и основным продуктом реакции циклизации псевдоиона является  $\alpha$ -ион. Это



удалось подтвердить при изучении условий его изомеризации в  $\beta$ -ионон (табл. 2). Как и следовало ожидать, наблюдается полное соответствие между

Таблица 2

№ опыта	Серная кислота, мол. на моль $\alpha$ -ионона	Т-ра, °C	Время, мин.	Выход перегнанного продукта, %	У.ф. спектры, $\epsilon$		Содержание, в смеси, %	
					$\lambda = 226 \text{ м}\mu$	$\lambda = 296 \text{ м}\mu$	$\alpha$ -ионон	$\beta$ -ионон
1	6:1	+10	2	82	7800	8500	18	80
2		0	30	90	8420	7090	29	66
3		-40	5	95	11700	2400	73	22
4		-40	70	85	8400	7410	28	69
5		-40	180	95	6320	9250	4	87
6		-60	600	86	12600	880	87	8
7	2:1	-30	180	90	13290	1310	89	12
8	1:1	+10	3	82	13400	1100	91	10
9	4:1*	+40	10	88	14300	—	100	—
10	4:1**	+40	120	92	13800	—	100	—

\* 60%-ная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . \*\* 85%-ная  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

выходами  $\beta$ -ионона при циклизации и степенью изомеризации  $\alpha$ -ионона в  $\beta$ -изомер в одинаковых условиях проведения реакции.

Изомеризация  $\alpha$ -ионона в  $\beta$ -ионон быстро и полно протекает только при повышенных температурах (опыты № 1 и 2) и требует значительного времени для завершения при низких температурах (опыты №№ 4 и 5). Интересно, что при  $-60^\circ$  удается почти полностью исключить эту изомеризацию (опыт № 6), тогда как циклизация при этой температуре идет достаточно быстро. Уменьшение количества кислоты до 1 моля на моль  $\alpha$ -ионона подавляет изомеризацию даже при  $+10^\circ$  (опыт № 8). Фосфорная кислота и 60%-ная серная кислота не способны вызывать изомеризацию  $\alpha$ -ионона в  $\beta$ -ионон даже при температурах до  $+40^\circ$ \* (опыты №№ 9 и 10).

Полученные нами данные однозначно доказывают, что первичным процессом при циклизации псевдоионона является образование  $\alpha$ -ионона, который, в зависимости от условий проведения реакции, способен в той или иной степени изомеризоваться в  $\beta$ -ионон. Таким образом, реакции образования этих изомеров являются не параллельными, как ранее предполагалось, а последовательными реакциями, и специфичность циклизующего агента сводится только к степени его изомеризующего действия.

Разработанный нами метод циклизации псевдоионона является удобным препаративным методом получения  $\beta$ -ионона и особенно  $\alpha$ -ионона и может оказаться ценным также для получения  $\alpha$ -иона.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
24 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. Tiemann, P. Kruger, Ber., 26, 2693 (1893). <sup>2</sup> E. F. Royals, Ind. and Eng. Chem., 38, 546 (1946). <sup>3</sup> H. Hibbert, L. Cannon, J. Am. Chem. Soc. 46, 119 (1924). <sup>4</sup> I. R. Naves, R. Wahl, C. Favre, Bull. Soc. Chim. France 1953, 873. <sup>5</sup> I. R. Naves, P. Ardizio, Bull. Soc. Chim. France, 1954, 661. <sup>6</sup> I. R. Naves, Helv. Chim. Acta, 31, 1103 (1948). <sup>7</sup> Чех. пат. 85520, Chem. Abstr. 51, 479 (1957). <sup>8</sup> H. Krishna, B. Joshi, J. Org. Chem., 22, 224 (1957). <sup>9</sup> F. Tiemann, Ber., 33, 3710 (1900). <sup>10</sup> K. Bernhauer, R. Forster, J. Prakt. Chem. 147, 199 (1936). <sup>11</sup> В. И. Исагулянц, Г. А. Серебренников, ЖОХ, 9, 917 (1939). <sup>12</sup> G. Ohloff, Lieb. Ann., 606, 100 (1957). <sup>13</sup> A. Mondon, G. Teege, Ber., 91, 1014 (1958). <sup>14</sup> F. Tiemann, Ber., 31, 808 (1898). <sup>15</sup> H. Koster, Ber., 77, 553 (1944).

\* Условия, рекомендованные Навом (4) для получения  $\alpha$ -ионона.

М. С. ФУРМАН, А. Д. ШЕСТАКОВА, И. Л. АРЕСТ-ЯКУБОВИЧ  
и Н. А. ЛЮБИЦЫНА

# ОКИСЛЕНИЕ *n*-БУТАНА В РАСТВОРЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ВОЗДУХОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 8 X 1958)

Вопросу газофазного окисления бутана посвящен ряд исследований (1-3). Характерным для этого процесса является образование сложной гаммы кислородсодержащих соединений (метанол, этанол, формальдегид, ацетальдегид, низшие карбоновые кислоты, ацетон, продукты их взаимодействия). Такой широкий набор кислородсодержащих соединений определяется тем, что газофазное окисление бутана осуществляется при относительно высоких температурах (350—400°).

В последние годы в литературе появились сообщения (4-8), из которых следует, что окисление углеводородов может быть осуществлено более селективно и «мягко» в жидкой фазе под давлением.

Особенно большой интерес представляет жидкофазное окисление *n*-бутана, так как из него, согласно имеющимся данным, могут быть получены ценные органические продукты: уксусная кислота, этилацетат и метилэтилкетон.

Как следует из опубликованных кратких сообщений, жидкофазное окисление бутана может быть осуществлено либо при температурах ниже критической температуры бутана ( $T_k = 152^\circ$ ) (4,5), либо при температурах выше критической с применением растворителя (6-8).

Второй путь представился наиболее перспективным, так как применение растворителя позволяет выйти из узкого температурного интервала продиктованного критической температурой, и широко варьировать скорость процесса окисления.

В качестве растворителя можно использовать органическую жидкость, инертную к окислению в условиях процесса и растворяющую бутан.

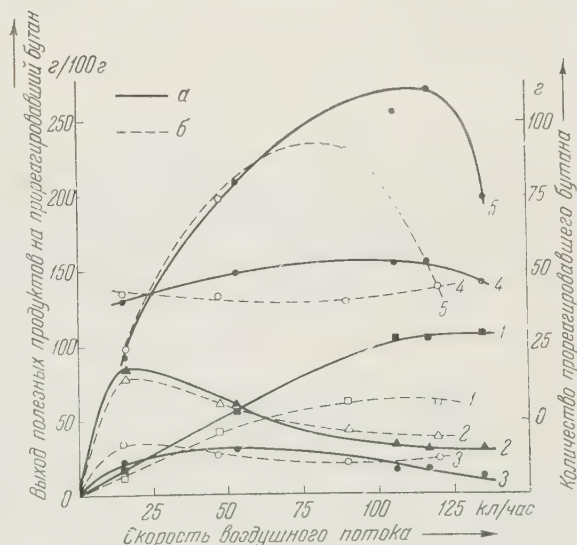


Рис. 1. Влияние скорости воздушного потока на процесс окисления *n*-бутана в растворителе при разных температурах. Давление 60 атм.; продолжительность опыта 6 час.; количество катализатора (стеарата кобальта) 0,018% от веса растворителя. 1 — уксусная кислота, 2 — этилацетат, 3 — метилэтилкетон, 4 — сумма полезных продуктов, 5 — количество прореагировавшего бутана; а — 165°, б — 150°

Мы остановили свой выбор на уксусной кислоте, которая является продуктом окисления бутана.

Вместе с тем известно, что увеличению скорости окисления углеводородов в жидкой фазе способствуют катализаторы — соли металлов переменной валентности и органических кислот.

Опыты по жидкофазному окислению *n*-бутана в растворителе проводились в сосуде типа автоклава из нержавеющей стали со вставным титановым стаканом, работающим под двухсторонним давлением, что позволило пол-

ностью устранить коррозию и каталитическое действие уксуснокислых солей металлов, образующихся при коррозии стенок реакционного аппарата. Окисление осуществлялось воздухом. До начала реакции в реактор помещалось 170 г *n*-бутана, 170 г ледяной уксусной кислоты и необходимое количество катализатора, в случае каталитического проведения процесса. В течение опыта в реакторе поддерживалось постоянное количество *n*-бутана путем дополнительного дозирования такого количества бутана, которое вступает в реакцию и уносится с газом.

Результаты исследований окисления *n*-бутана при температурах ниже и выше критической представлены на рис. 1. Окисление при этом осуществлялось в ра-

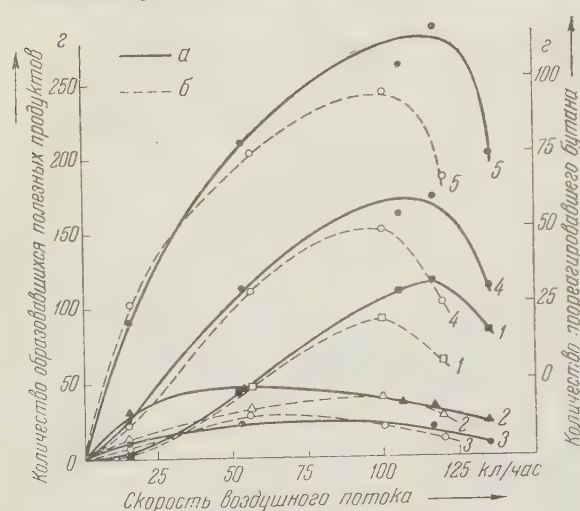


Рис. 2. Влияние скорости воздушного потока на каталитический и некаталитический процессы окисления *n*-бутана в растворителе. Давление 60 атм.; температура 165°; продолжительность опыта 6 час. 1 — уксусная кислота, 2 — этилацетат, 3 — метилэтилкетон, 4 — сумма полезных продуктов, 5 — количество прореагировавшего бутана; а — с катализатором (стеарат кобальта 0,018% от веса растворителя), б — без катализатора

створе уксусной кислоты в присутствии катализатора (стеарата кобальта) при давлении 60 атм., продолжительности опыта 6 час. и различных скоростях воздушного потока.

Преимущества осуществления процесса окисления *n*-бутана при температуре выше критической видны при рассмотрении рис. 1, указывающего на рост превращения *n*-бутана с повышением температуры и увеличение выхода основного полезного продукта реакции — уксусной кислоты.

На рис. 2 приведены данные по влиянию катализатора (стеарата кобальта) на процесс окисления *n*-бутана при давлении 60 атм., температуре 165°, продолжительности опыта 6 час. и различных скоростях воздушного потока. Из графика следует, что применение катализатора увеличивает превращение бутана, повышает выход полезных продуктов и направляет процесс в сторону преимущественного образования уксусной кислоты.

Государственный научно-исследовательский и проектный институт азотной промышленности

Поступило  
19 IX 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> P. I. Wierzch, P. K. Frolich, Ind. and Eng. Chem. 26, 267 (1934).
- <sup>2</sup> D. Quon, J. Lapa et al., Canad. J. Chem., 32, 880 (1954).
- <sup>3</sup> М. С. Фурман, А. С. Бадриан, Н. А. Гольяева, С. Н. Савчук, Газ. пром., № 10 (1958).
- <sup>4</sup> Н. М. Эмануэль, ДАН, 110, № 2, 245 (1956).
- <sup>5</sup> I. I. Owen, P. T. Parker, US Pat. 2287125, 1942.
- <sup>6</sup> Е. Г. Поуэрс, 4-й Междунар. нефтяной конгресс, 5, 1956.
- <sup>7</sup> D. D. Thornton, Petrol. Proc., 8, 1041 (1953).
- <sup>8</sup> D. L. Loder, US Pat. 2265948, 1941.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. Е. НИКИТИН

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 25 X 1958)

Вопросам релаксации неравновесной колебательной функции распределения в связи с теорией неравновесных химических реакций посвящен ряд работ (см., например, (1,2)). Для модели гармонического осциллятора (1) вероятности переходов обычно вычисляются по формуле Ландау и Теллера (3)

$$P_{n, n+1} = k(n+1); \quad P_{n, n+p} = 0, \quad p > 1, \quad (1)$$

в которой  $n$  обозначает номер колебательного уровня.

Для ангармонического осциллятора в работе (2) было принято, что  $P_{n, n+p}$  удовлетворяют соотношениям

$$P_{n, n+1} = k(n+1)[1 + \varepsilon(n+1)]; \quad P_{n, n+2} = \frac{k}{4}(n+1)(n+2); \\ P_{n, n+p} = 0, \quad p > 2, \quad (2)$$

где коэффициент ангармоничности  $\varepsilon$  равен  $\hbar\omega_0/4D$  ( $\omega_0$  — основная частота двухатомной молекулы,  $D$  — энергия диссоциации).

Различие между (1) и (2) обусловлено только тем, что при вычислении вероятностей перехода в первом случае используются волновые функции гармонического осциллятора, а во втором — ангармонического. Однако легко показать, что из формулы Ландау и Теллера для ангармонического осциллятора следует иная зависимость вероятностей перехода от колебательных квантовых чисел.

Согласно (3) для одноквантового перехода мы можем написать

$$P_{n, n+1} = c(n+1) \exp[-3\chi(n)], \quad (3)$$

где величина  $\chi(n)$  пропорциональна  $(E_{n+1} - E_n)^{1/2}$  и равна для различных молекул при обычных температурах 5—10 (4), а  $c$  не зависит от  $n$ . Для осциллятора Морзе, который достаточно точно описывает двухатомную молекулу при  $n \ll 1/2\varepsilon$ , мы можем написать

$$(E_{n+1} - E_n)^{1/2} = [\hbar\omega_0(1 - 2\varepsilon n)]^{1/2} = (\hbar\omega_0^{1/2})(1 - \frac{4}{3}\varepsilon n). \quad (4)$$

Подставляя (4) в (3), получаем

$$P_{n, n+1} = c(n+1) \exp[-3\chi(0) + 4\chi(0)\varepsilon n] = k(n+1) \exp[4\chi(0)\varepsilon n] \equiv \\ \equiv k(n+1)\gamma^n, \quad (5)$$

откуда при  $\varepsilon \rightarrow 0$  следует (1). Существенно, однако, что даже при малой ангармоничности экспоненциальный член в (5) может быть велик, поскольку  $\chi(0)$  — сравнительно большая величина.

Для многоквантовых переходов  $n \rightarrow n+p$  вероятность  $P_{n, n+p}$  пропорциональна множителю  $\varepsilon^{p-1} \exp[-3p^{1/2}\chi]$  и на много порядков меньше веро-



ятности  $P_{n, n+1}$ . Таким образом, с достаточною точностью мы можем полагать

$$P_{n, n+p} = 0, \quad p > 1. \quad (6)$$

Поскольку выражения (5) и (6) существенно отличаются от (1) и (2), следует ожидать, что релаксация системы ангармонических осцилляторов значительно отличается от релаксации системы гармонических осцилляторов. Отметим, что в работе (2) был сделан противоположный вывод.

Релаксация колебательной функции распределения  $x_n(t)$  ангармонического осциллятора описывается системой уравнений

$$\frac{d}{dt} x_n(t) = \sum_m B_{nm} x_m(t), \quad (7)$$

в которой элементы матрицы  $\hat{B}$  выражаются через вероятности переходов (5) и (6). Приближение  $x_n(t)$  к равновесию может быть охарактеризовано временами релаксации, определенными выражением

$$\tau_n = \int_0^{\infty} t \frac{d}{dt} [x_n(t) - x_n(\infty)] dt = \int_0^{\infty} [x_n'(t) - x_n(\infty)] dt. \quad (8)$$

При таком определении  $\tau_n$  будут зависеть от начального распределения  $x_n(0)$ . Рассмотрим  $\delta$ -образное начальное распределение  $x_n(0) = \delta_{nm}$  и введем соответственно обозначения  $\tau_{nm}$ . Величины  $\tau_n$  для любого начального распределения могут быть выражены в виде  $\tau_n = \sum_m a_m \tau_{nm}$  в силу линейности (8).

Интеграл типа (8) может быть формально выражен через матрицу  $\hat{B}^{-1}$  (см., например, (5)). При его фактическом вычислении следует иметь в виду, что первое ( $\mu_0$ ) собственное значение матрицы  $\hat{B}$  соответствует равновесному распределению и равно нулю, так что обратной матрицы  $B^{-1}$  не существует. Однако эту трудность легко обойти, если рассмотреть вначале распадающийся осциллятор с конечным числом дискретных уровней и затем устремить константу скорости распада к нулю. Таким путем на основании (8) легко получить выражение

$$\tau_{nm} = \lim_{\mu_0 \rightarrow 0} [B_{nm}^{-1}(\mu_0) - x_n(\infty) / \mu_0]. \quad (9)$$

Следуя при вычислении  $B^{-1}$  работе (5) и пользуясь для  $\mu$  ранее полученным выражением (6), нетрудно показать, что при  $n, m \gg 1$

$$\begin{aligned} \tau_{nm} &= \exp(-E_n/kT) \sum_{j=0}^n \frac{1}{P_{j, j+1} \exp(-E_j/kT)}, & n \leq m; \\ \tau_{nm} &= \exp(-E_n/kT) \sum_{j=0}^m \frac{1}{P_{j, j+1} \exp(-E_j/kT)}, & n \geq m. \end{aligned} \quad (10)$$

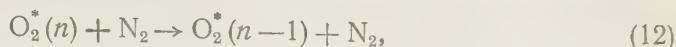
Подставляя в (10)  $P_{j, j+1}$  из (5) и полагая при  $j \ll 1/2\varepsilon$   $\hbar\omega(j)/kT = \hbar\omega_0 j/kT = \theta_j$ , получим

$$\begin{aligned} \tau_{nm} &= \{[1 - \gamma \exp(-\theta)] \gamma^n (n+1) k\}^{-1} + O\left(\frac{1}{n^2}\right), & n \leq m; \\ \tau_{nm} &= \{[1 - \gamma \exp(-\theta)] \gamma^m (m+1) k\}^{-1} \exp[\theta(m-n)] + O\left(\frac{1}{m^2}\right), & n \geq m. \end{aligned} \quad (11)$$

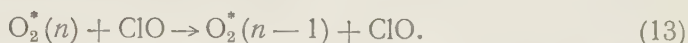
Для гармонического осциллятора (т. е. при  $\varepsilon = 0$ ) величины  $\tau_{nm}$  (11) совпадают с вычисленными ранее в работе (7) другим методом.

При  $n, m \sim 1$  величины  $\tau_{nm}$  уже не определяются выражениями (10) и (11). Более того, при  $n$  порядка нескольких единиц  $\tau_{nm}$  становятся отрицательными. Это означает, что, приближаясь к равновесию, функция распределения на нижних колебательных уровнях остается меньше равновесной. Изменение знака  $\tau_{nm}$  при малых  $n$  следует также из условия нормировки  $\sum \tau_{nm} = 0$ .

В качестве применения выражений (11) рассмотрим реакцию колебательной дезактивации молекулы кислорода



изученную Норришем и сотр. (8) при импульсном фотолизе двуокиси азота. Колебательная релаксация молекул кислорода в реакции (12) с начальным  $\delta$ -распределением при  $m = 8$ , приближенно отвечающим экспериментальным условиям образования  $\text{O}_2^*$ , была рассмотрена Шулером (9) на основании модели гармонического осциллятора. При этом оказалось, что рассчитанное время полураспада заселенности шестого уровня примерно на порядок больше экспериментальной величины даже при наивысших давлениях азота, при которых проводился опыт ( $\approx 600$  мм). На этом основании следовало (9), что реакция (12) не может конкурировать с параллельной реакцией дезактивации кислорода



Согласно (8) это заключение справедливо в исследованном интервале давлений  $\text{N}_2$ .

При расчете  $\tau_{nm}$  следует, однако, принять во внимание ангармоничность колебаний молекулы  $\text{O}_2$ . Из (11) следует

$$\tau_{nm(\text{гарм})}/\tau_{nm} \simeq \gamma^n, \quad n \leq m, \quad (14)$$

где  $\tau_{nm(\text{гарм})}$  — время релаксации для гармонического осциллятора. Пользуясь расчетом Шварца и Герцфельда (4), а также спектроскопическими данными для молекулы кислорода (10), получаем  $\chi(0) = 10$  ( $T = 288^\circ \text{K}$ ),  $\omega_0 = 1580 \text{ см}^{-1}$ ,  $D = 118 \text{ ккал/моль}$ , откуда находим  $4\chi(0)\varepsilon \simeq 2/5$  и

$$\tau_{68(\text{гарм})}/\tau_{68} \simeq 10. \quad (15)$$

Таким образом, оказывается, что при давлении  $\text{N}_2$  больше 600 мм реакция (12) может конкурировать с реакцией (13).

Используя времена релаксации  $\tau_{nm}$ , можно сравнительно просто рассчитать время релаксации какой-либо физической величины, характеризующей молекулу. Рассчитаем, например, время релаксации колебательной энергии, определенное выражением:

$$\tau_E = \int_0^\infty \frac{E(t) - E(\infty)}{E(0) - E(\infty)} dt = \frac{1}{E(0) - E(\infty)} \sum_n E_n \tau_{nm}. \quad (16)$$

Полагая  $1 \ll m \ll 1/2\varepsilon$ , мы можем приближенно написать  $E_n = \hbar\omega_0 n$  и пренебречь неточностью, вносимой в сумму (16) двумя-тремя ее первыми членами и связанной с неприменимостью выражений (11) при  $n \sim 1$ . Для простоты предположим также, что  $\exp(-\theta) \ll 1$ , так что экспоненциально убывающими членами суммы (16) при  $n > m$  можно пренебречь. Тогда  $E(0) - E(\infty) \simeq \hbar\omega_0 m$  и

$$\sum_n \hbar\omega_0 n \tau_{nm} \simeq \sum_{n=0}^m \hbar\omega_0 [1 - \gamma \exp(-\theta)]^{-1} \frac{n}{n+1} \gamma^{-n}. \quad (17)$$

Из (16) и (17) получаем с точностью до членов порядка  $1/m^2$

$$\tau_E = \{k[1 - \gamma \exp(-\theta)]\}^{-1} \frac{1 - \gamma^{-m}}{(1 - \gamma^{-1})^m}. \quad (18)$$

Для гармонического осциллятора  $\gamma = 1$ , и (18) принимает вид:

$$\tau_E = \{k[1 - \exp(-\theta)]\}^{-1}. \quad (19)$$

Таким образом, для релаксации колебательной энергии гармонического осциллятора получается хорошо известный результат: время релаксации не зависит от начального распределения <sup>(3)</sup>. Отметим также, что в этом случае приближенная формула (19) совпадает с точным выражением для времени релаксации <sup>(3)</sup>. Для ангармонического осциллятора время релаксации колебательной энергии уменьшается с увеличением энергии в начальный момент времени. Наличие такой зависимости означает, что релаксация колебательной энергии ангармонического осциллятора не может описываться дифференциальным уравнением

$$\frac{dE}{dt} = \frac{1}{\tau_E} [E - E(\infty)]. \quad (20)$$

Выражаю благодарность проф. Н. Д. Соколову за обсуждение работы.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
22 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. W. Montroll, K. E. Shuler, J. Chem. Phys., 26, 454 (1957).  
<sup>2</sup> N. W. Bazley, E. W. Montroll, R. J. Rubin, K. E. Shuler, J. Chem. Phys., 28, 700 (1958). <sup>3</sup> L. Landau, E. Teller, Phys. Zs. Sowjetun., 10, 34 (1936).  
<sup>4</sup> R. N. Schwartz, K. F. Herzfeld, J. Chem. Phys., 22, 767 (1954). <sup>5</sup> Shoon Kyung Kim, J. Chem., Phys., 28, 1057 (1958). <sup>6</sup> Е. Е. Никитин, ДАН, 119, № 3 (1958). <sup>7</sup> Е. Е. Никитин, ДАН, 116, № 4 (1957). <sup>8</sup> F. J. Lipscomb, R. G. W. Norrish, B. A. Thrush, Proc. Roy. Soc., A, 233, 455 (1955). <sup>9</sup> K. E. Shuler, J. Phys. Chem., 61, 849 (1957). <sup>10</sup> Г. Герцберг, Строение и спектры двухатомных молекул, ИЛ, 1949.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Л. СТРИЖАК, С. Г. ДЕМИДЕНКО  
и член-корреспондент АН СССР А. И. БРОДСКИЙ

**ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН АЗОТА МЕЖДУ АМИНОСОЕДИНЕНИЯМИ  
И ЖИДКИМ АММИАКОМ**

Изотопный обмен азота остается до настоящего времени малоизученным (1). В частности, мало внимания было уделено обмену его в органических соединениях, аммиаке и его производных. Не было обнаружено заметного обмена в растворах между ионом аммония и ионом нитрата (2), между аммиаком и рядом аминокислот (3), а также между хлористым аммонием и некоторыми первичными и вторичными ароматическими аминами (4).

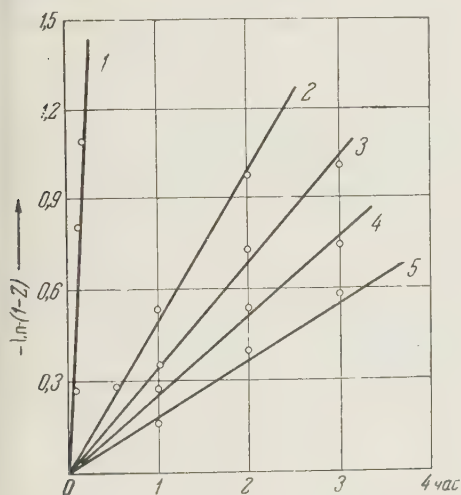


Рис. 1. Зависимость  $-\ln(1-z)$ , где  $z$  — доля обмена, от времени. 1 — трихлор-ацетамид, 25°; 2 — 2,4-динитроанилин, 150°; 3 — уретан, 140°; 4 — 2,4,6-тринитро-анилин, 100°; 5 — *n*-нитробензамид, 180°

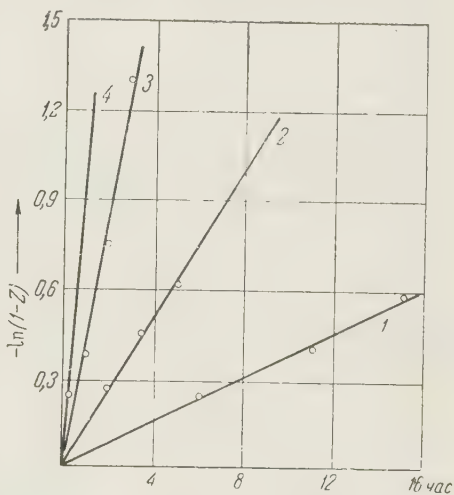


Рис. 2. Зависимость  $-\ln(1-z)$  от времени для мочевины: 1 — при 80°, 2 — при 90°, 3 — при 100°; 4 — в 1,0 *N*  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при 100°

Для органической химии азотсодержащих соединений особый интерес представляет изучение зависимости подвижности amino- и иминогрупп от строения. С этой целью мы предприняли изучение обмена азота между веществами, содержащими такие группы, и жидким аммиаком. Качественные данные для ряда этих соединений, а также предварительные данные по кинетике обмена в некоторых из них были опубликованы нами ранее (5). В настоящей статье приводятся новые результаты более точного изучения кинетики обмена и его кислотного катализа. Эти новые данные находятся в полном согласии с предложенным ранее механизмом обмена.

Опыты по изучению обмена велись следующим образом. Аммиак получался в вакуированном приборе при взаимодействии азотнокислого аммония, содержащего 8—9%  $\text{N}^{15}$ , с КОН, тщательно высушивался трехкратным вымораживанием и испарением в трех последовательных ловушках, охлаждаемых жидким воздухом, и собирался в сосуд для хранения.



Опыты проводились в толстостенных ампулах из молибденового стекла с внутренним диаметром 2 — 3 мм. Ампула с навеской органического вещества присоединялась к прибору, эвакуировалась, охлаждалась жидким воздухом, и рассчитанное количество аммиака вымораживалось в нее из калиброванного объема. После отпайки и нагревания в термостате в течение заданного времени ампула замораживалась, вскрывалась и переносилась в трубку, присоединенную к прибору. В другую трубку того же прибора вводилось рассчитанное количество соляной кислоты. Обе пробирки охлаждались жидким воздухом, откачивались, и выделяющийся при размораживании аммиак поглощался кислотой.

Органическое вещество после отгонки аммиака обрабатывалось концентрированной серной кислотой по методу Кьельдаля, реакционная смесь нейтрализовалась щелочью, и образующийся аммиак отгонялся в раствор соляной кислоты.

Образцы  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , полученные из аммиака или органического вещества, окислялись гипобромитом натрия. В выделяющемся при этом элементарном азоте изотопный состав определялся масс-спектрометрически с суммарной относительной точностью 3 — 5%.

Все исследованные растворы были при температуре обмена гомогенными. После обмена и отгонки аммиака температуры плавления веществ оставались такими же, как до опыта. Обмен в кислой среде проводился в  $1N \text{NH}_4\text{Cl}$ . Последний готовился из исходного аммиака, содержащего 8% тяжелого изотопа азота, и вводился в ампулу перед заполнением ее аммиаком.

В прошлых измерениях доля обмена находилась по изменению содержания  $\text{N}^{15}$  в аммиаке, что недостаточно точно при малом обмене или при большом избытке аммиака. В приводимых ниже опытах доля обмена находилась большей частью по содержанию  $\text{N}^{15}$  в растворенном веществе. В ряде опытов измерялось также содержание  $\text{N}^{15}$  в аммиаке.

Таблица 1

Обмен в ацетамиде и бензамиде

Амид, мол. на 1 моль NH <sub>3</sub>	Время, час.	Обмен, %		k, час <sup>-1</sup>	Амид, мол. на 1 моль NH <sub>3</sub>	Время, час.	Обмен, %		k, час <sup>-1</sup>
		по NH <sub>3</sub>	по амиду				по NH <sub>3</sub>	по амиду	
Ацетамид, 180°					Бензамид, 180°				
0,8	2,5	26,2	25,0	0,118	1,0	3,0	17,4	—	0,064
1,0	4,0	39,0	42,7	0,131	1,1	5,0	25,9	23,6	0,057
1,0	6,0	54,5	56,8	0,135	1,0	8,0	39,4	36,0	0,059
1,0	8,5	67,0	70,8	0,137					
Ацетамид + 1,0 N NH <sub>4</sub> Cl, 120°					Бензамид + 1,0 N NH <sub>4</sub> Cl, 160°				
1,0	0,7	—	33,3	0,578	1,0	0,7	43,2	—	0,809
1,0	1,3	54,4	55,0	0,609	0,9	1,3	61,4	54,8	0,667
0,8	1,3	56,8	52,8	0,611	1,0	2,0	70,2	—	0,605
1,0	2,0	70,1	73,9	0,635					

Константа скорости и полупериод обмена вычислялись, как обычно, из мономолекулярного уравнения, без поправок на концентрации, которые для данного случая меньше ошибок измерений. Из рис. 1 и 2 видно, что кинетика обмена точно подчиняется этому уравнению. Большие различия в скоростях обмена и растворимостях исключали возможность сравнения кинетики обмена при одинаковых температурах и концентрациях. В каждом случае условия опыта подбирались на основании ряда предварительных опытов так, чтобы возможно было сопоставление влияния заместителей в однотипных веществах. Концентрации подбирались так, чтобы при температуре опыта растворы были гомогенными и возможно ближе к молярному

Константы скорости и полупериоды обмена

Вещество	Т-ра, °C	Молей вещества на 1 моль $\text{NH}_3$	$k$ , час <sup>-1</sup>	$\tau_{1/2}$ , час.
Хлорхлорид	25	0,4—0,5	3,6	0,19
То же + $\text{NH}_4\text{Cl}$ *	25	0,4	полный обмен за 2 мин.	
Ацетамид	180	1,0	0,13	5,3
То же + $\text{NH}_4\text{Cl}$	120	0,8—1,0	0,61	1,1
Бензамид	180	1,0—1,1	0,060	12
То же + $\text{NH}_4\text{Cl}$	160	0,9—1,0	0,69	1,0
4-Нитробензамид	180	0,2	0,19	3,7
То же + $\text{NH}_4\text{Cl}$	180	0,2	1,51	0,46
Уретан	140	1,0	0,35	2,0
2,4-динитроанилин	150	0,2	0,53	1,3
То же + $\text{NH}_4\text{Cl}$	150	0,2	3,6	0,20
2,4,6-тринитроанилин	100	0,2—0,3	0,25	2,8
Мочевина	80	1,0	0,037	19
То же	90	1,0	0,13	5,3
То же	100	1,0	0,39	1,8
То же + $\text{NH}_4\text{Cl}$	100	1,0	2,9	0,24

\* Всюду 1,0  $N$   $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

отношению 1 : 1 аммиака и растворенного вещества. Незнание плотностей растворов не позволило перечислить все константы скорости для единой концентрации. Такой пересчет изменил бы величины некоторых из них не более, чем на 50%, что несущественно для рассматриваемых ниже сопоставлений.

Обмен в мочеине изучался при трех температурах. Константа скорости подчиняется уравнению Аррениуса с кажущейся энергией активации 30 ккал/моль.

Для ацетамида и бензамида результаты измерений представлены в табл. 1. Для других веществ, за недостатком места, они даны менее подробно на рис. 1 и 2 и в табл. 2.

### Обсуждение результатов

В ранее опубликованных измерениях<sup>(5)</sup>, дополненных некоторыми новыми данными, мы не нашли заметного обмена при 200° за 50—100 час. в *о*-, *п*- и *м*-нитроанилинах, нитробензоле, *п*-толуидине, *п*-анизидине, бензиламин; при 120° за 100—200 час. в *о*- и *п*-аминофенолах, *о*-и *п*-фенилендиаминах  $\text{HCl}$ , *п*-хлоранилине, *п*-броманилине, *п*-йоданилине, бензидине, бензидине  $\text{HCl}$ ,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтиламинах,  $\alpha$ -аминоантрахиноне, амиде феназин-карбоновой кислоты, пиридине,  $\alpha$ - и  $\beta$ -аминопиридине, метиламине  $\text{HCl}$ , этиламин, 2,4-динитрофеноле и пикриновой кислоте. При изучении механизма конденсации ароматических аминов Б. А. Геллер, Р. Ю. Шейнфайн и один из нас<sup>(4)</sup> также не обнаружили обмена при 170—240° за 6—30 час. в анилине, дифениламин, бензанилиде, бенз- $\alpha$ -нафталиде и фенил- $\alpha$ -нафталиде с  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Из этих данных следует, что даже в очень жестких условиях жидкий аммиак не обменивает азота с нитрогруппой, с азотом пиридинового кольца и, что в данном случае наиболее существенно, с аминогруппой, если она непосредственно связана с углеродом ароматического ядра или алкила.

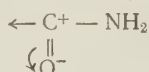
Обмен в аминогруппе возникает при введении в ядро сильно отрицательных заместителей, как нитрогруппы и сульфогруппы. В *о*-нитроанилине нет обмена, но он идет в 2,4-динитроанилине и значительно быстрее в 2,4,6-тринитроанилине. Как было найдено раньше<sup>(5)</sup>, обмен отсутствует

в 2-аминопиридине, но медленно идет в 5-нитро-2-аминопиридине. Обмен также наблюдается в сульфаниловой и нафтионовой кислотах. Тому же влиянию отрицательных заместителей надо приписать сильное ускорение обмена в трихлорацетамиде по сравнению с ацетамидом и менее сильное в *n*-нитробензамиде и 4-нитрофталимиде по сравнению с незамещенными бензамидом и фталимидом.

Сравнительно быстрый обмен наблюдается в тех веществах, где аминогруппа непосредственно связана с сильно поляризованным углеродом карбонильных или аналогичных им групп  $C=X$ , где  $X=O, S$  или  $NH$ , как в амидах кислот и в производных мочевины. По скорости обмена амиды кислот образуют ряд:



в котором полупериод изменяется от 0,2 часа при  $25^\circ$  до 11,5 час. при  $180^\circ$ . В этом ряде ясно видно ускорение обмена с увеличением электрофильности атома углерода, вызываемой как сопряжением, так и индуктивным эффектом отрицательных заместителей в группировке

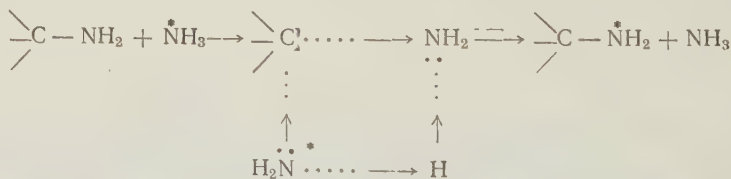


Аналогичные соотношения наблюдаются в производных мочевины, где обмен также зависит от электрофильности углерода, с которым связана аминогруппа. Так, сопоставление данных табл. 2 с полученными ранее дает



Как видно из табл. 1 и 2, обмен сильно ускоряется в присутствии иона аммония, который, как известно, ведет себя в аммиаке как сильная кислота. Это также связано с увеличением электрофильности углерода при присоединении протона к группе  $C=X$ .

Все рассмотренные особенности обмена азота в аминсоединениях полностью согласуются с бимолекулярным механизмом ( $SN_2$ ) нуклеофильного замещения аминогруппы вещества на аминогруппу аммиака с переносом протона от последнего к отщепляемой аминогруппе:



Как уже указывалось, этот механизм аналогичен предложенному ранее<sup>(4)</sup> для конденсации первичных ароматических аминов во вторичные. По-видимому, с тех же точек зрения можно объяснить зависимость подвижности аминогрупп от строения и механизм ряда других реакций, связанных с отщеплением аминогрупп.

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского  
Академии наук УССР

Поступило  
3 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, 1957, стр. 327.
- <sup>2</sup> H. G. Thode, H. C. Urey, J. Chem. Phys., 7, 34 (1939). <sup>3</sup> R. Schoenheimer, D. Rittenberg et al., J. Am. Chem. Soc., 59, 1768 (1937); K. Bloch, R. Schoenheimer, J. Biol. Chem., 131, 111 (1939); V. Vigneaud, S. Simmonds, M. Sohn, J. Biol. Chem., 166, 47 (1948). <sup>4</sup> А. И. Бродский, Б. А. Геллер, Р. Ю. Шейнфайн, ДАН, 95, 273 (1954). <sup>5</sup> А. И. Бродский, Н. А. Высоцкая, И. И. Кухтенко, Г. П. Миклухин, Л. Л. Стрижак, Л. В. Сулима, Сборн. Изотопы и излучения в химии, Изд. АН СССР, 1958, стр. 20; A. E. Brodsky, J. Chim. Phys., 56, 40 (1958).



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. А. ТИМОФЕЕВИЧЕВА и П. П. ПУГАЧЕВИЧ

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ИНДИЯ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 25 X 1958)

Целью настоящей работы являлось исследование температурной зависимости поверхностного натяжения индия в связи с решением некоторых вопросов, возникших при получении полупроводниковых материалов.

По-видимому, первые сведения о поверхностном натяжении индия были приведены в Справочнике по жидким металлам <sup>(1)</sup>. В этой работе указывалось, что индий в интервале 170 — 250° имеет поверхностное натяжение, равное 340 дин/см.

В работе <sup>(2)</sup> Мелфорд и Хор сообщают, что с помощью усовершенствованного метода двух капилляров ими была найдена в интервале от 156 до ~400° линейная зависимость поверхностного натяжения  $\sigma$  индия от температуры

$$\sigma = 574,7 - 0,10 t, \quad (1)$$

где  $t$  — температура в °С.

Различие данных для  $\sigma$  индия в работах <sup>(1, 2)</sup> значительно и для 170° достигает почти 220 дин/см.

Усовершенствованный метод двух капилляров требовал применения инертного газа, причем предполагалось, что краевой угол смачивания, который образует расплавленный индий с материалом капилляра, равен 180° и не зависит от температуры. Это предположение, применимое лишь в первом приближении к некоторым чистым металлам, не выполняется в случае измерения поверхностного натяжения металлических растворов, содержащих поверхностно-активные добавки. В связи с этим в основу измерения поверхностного натяжения индия и его сплавов мы положили метод максимального давления в капле, свободный от необходимости учитывать краевые углы смачивания, и проводили исследования поверхностного натяжения индия в гравитационных приборах из молибденового стекла в условиях высокого вакуума.

После тщательной и многочасовой термовакуумной обработки гравитационного прибора (см. рис. 1) в него через трубку  $E$  переплавлялось около 10 см<sup>3</sup> индия; прибор в горячем состоянии отпаивался от вакуумной установки и на вращающейся рамке, к которой он крепился заранее, помещался в воздушный термостат со смотровыми окнами. При вращении прибора по часовой стрелке в плоскости рис. 1 на угол, несколько превышающий 90°, жидкий индий из  $B$  и  $C$  перемещался в резервуар  $P$ . По возвращении прибора в исходное положение индий медленно, благодаря капилляру  $f$ , начи-

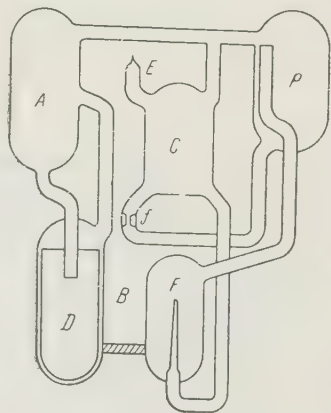


Рис. 1. Гравитационный прибор для измерения поверхностного натяжения индия



нал перетекать в манометрическую трубку *C*, заполняя при этом и калиброванный капилляр *F*. При достижении максимального давления в капле, формирующейся на срезе капилляра *F*, с него начинали срываться капельки индия. Зная радиус капилляра *F*, высоту столба жидкого индия над срезом капилляра и плотность индия при данной температуре, можно было рассчитать его поверхностное натяжение по формуле Кантора <sup>(3)</sup>.

После окончания измерений поверхностного натяжения при разных температурах жидкий индий переводили в стакан *D* путем вращения при-

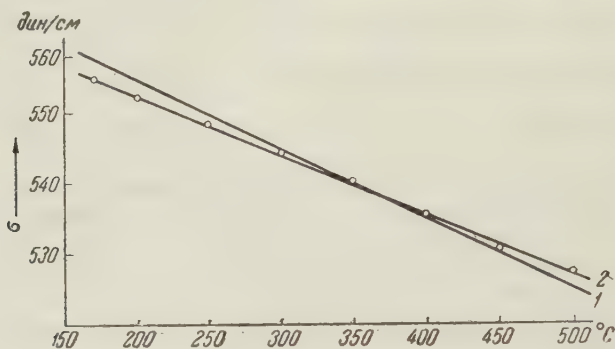


Рис. 2. Поверхностное натяжение индия по данным Мелфорда и Хора (1) и по нашим данным (2)

бора по часовой стрелке вокруг оси, перпендикулярной к плоскости рис. 1, на угол  $360^\circ$ , и прибор охлаждали.

Исследованный нами индий чистоты 99,995% содержал 0,003% Pb, 0,0001% Cd, 0,0001% Zn, а также следы Cu, Fe, Ge, Ag и Sn. Эти примеси по отношению к индию являются либо слабо поверхностно-активными (Pb, Sn, Zn), либо поверхностно-инактивными (Cd, Fe, Cu, Ge, Ag), поэтому присутствие их в индии в небольших количествах не могло существенно сказаться на его поверхностном натяжении.

Мы произвели около 500 отдельных наблюдений поверхностного натяжения индия в интервале от  $170$  до  $500^\circ$  и нашли, что оно является линейной функцией температуры (рис. 2) и может быть представлено уравнением

$$\sigma = 569,3 - 0,085 t, \quad (2)$$

рассчитанным методом наименьших квадратов.

Для вычислений поверхностного натяжения по формуле Кантора надо было знать плотность индия при температуре опыта. Мы не производили измерений плотности жидкого индия, а воспользовались данными Вильямса и Миллера <sup>(4)</sup>.

Как видно из рис. 2, наши данные для поверхностного натяжения индия мало отличаются от результатов Мелфорда и Хора <sup>(2)</sup>. Однако в действительности, если полагать, следуя авторам работы <sup>(2)</sup>, краевой угол смачивания между стенкой капиллярной трубки и поверхностью индия в ней равным  $171^\circ$  и не зависящим от температуры, то это различие будет более значительным и при температуре  $170^\circ$  достигнет 8—10 дин/см.

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Академии наук СССР

Поступило  
21 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> R. N. Lyon, Liquid Metals Handbook, Washington, 1952 <sup>2</sup> D. A. Melford, T. P. Hoar, J. Inst. Metals, 85, № 5, 197 (1956—1957). <sup>3</sup> M. Cantor, Ann. d. Phys., 47, 399 (1892). <sup>4</sup> D. D. Williams, R. R. Miller, J. Am. Chem. Soc., 72, 3821 (1950).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. З. УТЯНСКАЯ, А. У. СТЕПАНЯНЦ, М. И. ВИННИК и Н. М. ЧИРКОВ

**РАСЧЕТ ФУНКЦИИ КИСЛОТНОСТИ И МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА  
ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЫ ПО ДАННЫМ ЯДЕРНОГО  
МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА  $F^{19}$**

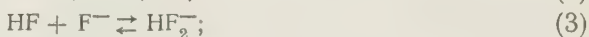
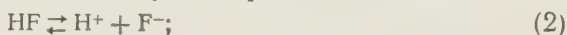
(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 29 X 1958)

Функция кислотности Гамметта измеряется индикаторным методом и равна

$$\mathcal{H}_0 = -\lg a_{H^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}}, \quad (1)$$

где  $f_B$  и  $f_{BH^+}$  — коэффициенты активностей ионизованной и неионизованной форм индикатора;  $a_{H^+}$  — активность протонов в данной среде <sup>(1)</sup>.

В водных растворах HF имеются следующие равновесия:



$$K_1 = a_{H^+} a_{F^-} / a_{HF} \quad (4)$$

$$K_2 = a_{HF_2^-} / a_{HF} a_{F^-}, \quad (5)$$

где  $K_1 = 6,89 \cdot 10^{-4}$ ,  $K_2 = 2,695$  — константы равновесия, выраженные в активностях <sup>(2)</sup>.

Из уравнения (4) диссоциации плавиковой кислоты следует, что

$$-\lg a_{H^+} = -\lg K_1 + \lg \frac{a_{F^-}}{a_{HF}}. \quad (6)$$

Заменяя  $a_{F^-}$  через  $m_{F^-} f_{F^-}$  ( $m_{F^-}$  — моляльная концентрация иона  $F^-$ ) в уравнении (6), получаем:

$$-\lg K_1 - \lg \frac{a_{HF}}{m_{F^-}} = -\lg a_{H^+} f_{F^-} = \mathcal{H}_0 + \lg \frac{f_B}{f_{BH^+} f_{F^-}}. \quad (7)$$

Для водных растворов HCl и HBr вплоть до 16 моляльной концентрации величина  $f_F / f_{BH^+} f_{A^-} = 1$ , где  $f_{A^-}$  — коэффициент активности анионов  $Cl^-$  или  $Br^-$  <sup>(3)</sup>. Если предположить, что подобное соотношение справедливо и для водных растворов HF, то функцию кислотности  $\mathcal{H}_0$  можно рассчитать, зная величины  $K_1$ ,  $a_{HF}$  и  $m_{F^-}$ .

Состав разбавленных растворов HF известен <sup>(2)</sup>. Для получения количественных результатов по составу и кислотности более концентрированных водных растворов HF мы произвели измерения химических сдвигов резонанса  $F^{19}$  в водных растворах плавиковой кислоты различных концентраций.

Наблюдаемый химический сдвиг

$$\delta_{\text{набл}} = \frac{H_0 \text{ исслед} - H_0 \text{ этал}}{H_0 \text{ этал}} \cdot 10^4,$$

где  $H_0 \text{ исслед}$  и  $H_0 \text{ этал}$  — резонансные значения внешнего магнитного поля для ядра  $F^{19}$  в исследуемом образце и в эталонном  $[CF_3COOH]$  при

фиксированной частоте радиочастотного поля. По полученным значениям рассчитывался химический сдвиг каждого образца по отношению к  $F_2$ ,  $\delta_{CF_3COOH} = 5,03 \cdot 10^{-4}$  (5).

Для системы из нескольких обменивающихся компонент (4) наблюдаемый химический сдвиг

$$\delta_{\text{набл}} = \sum \delta_i p_i, \quad (8)$$

где  $\delta_i$  — химический сдвиг индивидуальной фторсодержащей компоненты,  $p_i$  — доля фторов от общего числа исследуемых ядер  $F^{19}$  в данной компоненте. Наблюдаемый химический сдвиг раствора зависит от концентрации HF (7).

Выразив  $p_i$  через соответствующие молярные концентрации фторсодержащих частиц, имеем

$$\delta_{\text{набл}} = \delta_{F^-} \frac{m_{F^-}}{m} + \delta_{HF_2^-} \frac{2m_{HF_2^-}}{m} + \delta_{HF} \frac{m_{HF}}{m} \quad (9)$$

$$m = m_{F^-} + 2m_{HF_2^-} + m_{HF}, \quad (10)$$

Рис. 1. Осциллограммы сигналов  $F^{19}$ . Сигналы справа принадлежат эталону  $CF_3COOH$ ; сигналы слева: а — водному раствору KF (калибровочное вещество), б — 25% раствору HF. Амплитуда модуляции 0,4 эрст., частота модуляции 0,5 гц

где  $m$  — общая молярная концентрация растворенного HF;  $m_{HF}$  — молярная концентрация недиссоциированного на ионы HF, находящегося в виде мономерной и полимерных форм (6);  $\delta_{\text{набл}}$  — химический сдвиг раствора HF;  $\delta_{HF}$  — усредненный обменом химический сдвиг мономерной и полимерных форм;  $\delta_{F^-} = 5,48 \cdot 10^{-4}$  (5).

Химический сдвиг безводного HF по отношению к  $F_2$   $\delta_{HF} = 6,25 \cdot 10^{-4}$  (5). За неимением лучших данных, мы предполагаем, что эту величину можно использовать для водных растворов HF, хотя соотношения между мономерной и полимерными формами в водных растворах и в безводном HF различны. Для концентрации 2 вес. % HF величины  $m_{F^-}$ ,  $m_{HF_2^-}$  и  $m_{HF}$  известны (2); из этих данных по уравнению (9) можно рассчитать химический сдвиг иона  $HF_2^-$  по отношению к  $F_2$ ; он равен  $3,4 \cdot 10^{-4}$ . Из уравнений (4) и (5) имеем

$$a_{HF} = \frac{1}{K_2} \frac{a_{HF_2^-}}{a_{F^-}} = \frac{1}{K_2} \frac{m_{HF_2^-}}{m_{F^-}} \frac{f_{HF_2^-}}{f_{F^-}}. \quad (11)$$

Можно предположить, что до молярного соотношения  $HF:H_2O = 1:1$  коэффициенты активности анионов  $f_{F^-}$  и  $f_{HF_2^-}$  равны. Тогда

$$a_{HF} = \frac{1}{K_2} \frac{m_{HF_2^-}}{m_{F^-}}. \quad (12)$$

Совместное решение трех уравнений (9), (10), (12) с тремя неизвестными  $m_{F^-}$ ,  $m_{HF_2^-}$ ,  $m_{HF}$  позволяет рассчитать молярности ионов и недиссоциированной части кислоты.

Величина  $\lg(a_{\text{HF}}/m_{\text{F}^-})$  может быть представлена в виде

$$\lg \frac{a_{\text{HF}}}{m_{\text{F}^-}} = \lg a_{\text{HF}} - \lg m + \lg \{(\delta_{\text{FH}} - \delta_{\text{F}^-}) + \frac{a_{\text{HF}}}{a_{1\text{HF}}} \left[ \frac{m_1}{m_{1\text{F}^-}} (\delta_{\text{HF}} - \delta_{1 \text{набл}}) - (\delta_{\text{HF}} - \delta_{\text{F}^-}) \right]\} - \lg (\delta_{\text{HF}} - \delta_{\text{набл}}). \quad (13)$$

Индекс 1 относится к концентрации HF, равной 2 вес. %.

Функция кислотности

$$\mathcal{H}_0 = N + \lg (\delta_{\text{HF}} - \delta_{\text{набл}}), \quad (14)$$

где  $N$  — параметр, который можно рассчитать по имеющимся данным для каждого исследуемого образца плавиковой кислоты.

Таблица 1

Химические сдвиги резонанса  $\text{F}^{19}$  растворов плавиковой кислоты.  $A$  — концентрация HF в вес. %;  $m$  — моляльная концентрация в мол. HF/1000 г  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $H_0$  — величина главного магнитного поля в эрстедах;  $\delta'$  — химический сдвиг, измеренный по отношению к  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ;  $\varepsilon$  — средняя квадратичная ошибка измерений;  $\delta$  — химический сдвиг, пересчитанный по отношению к  $\text{F}_2$

$A$	$m$	$H_0$	$\delta' \cdot 10^4$	$\varepsilon \cdot 10^4$	$\delta \cdot 10^4$	$A$	$m$	$H_0$	$\delta' \cdot 10^4$	$\varepsilon \cdot 10^4$	$\delta \cdot 10^4$
2,00	1,02	3347	0,92	0,011	5,95	23,7	15,5	3330	0,96	0,005	5,99
2,46	1,26	3342	0,92	0,005	5,95	28,8	20,3	3347	0,94	0,006	5,97
3,57	1,85	3342	0,93	0,010	5,96	33,4	25,1	3322	0,98	0,007	6,01
5,57	2,95	3329	0,98	0,011	6,01	37,7	30,2	3330	1,02	0,010	6,05
10,0	5,56	3342	0,96	0,007	5,99	40,3	33,8	3322	1,03	0,004	6,06
11,5	6,51	3322	0,98	0,005	6,01	42,5	37,0	3330	0,99	0,005	6,02
17,3	10,5	3347	0,94	0,008	5,97						

Как видно из табл. 1, для различных концентраций плавиковой кислоты  $\delta_{\text{набл}}$  имеет порядок  $(5,95 \div 6,05) \cdot 10^{-4}$ . Отсюда следует, что для того, чтобы получить значения функции кислотности с точностью  $\pm 0,05$ ,  $\delta_{\text{набл}}$  необходимо знать с точностью  $\pm 0,03 \cdot 10^{-4}$ .

Измерения производились в поле  $\sim 3300$  эрст. Однородность магнитного поля в рабочей части зазора не хуже, чем  $\Delta H/H = 2 \cdot 10^{-6}$  в объеме  $1 \text{ см}^3$ .

Таблица 2

Молекулярный состав и функция кислотности растворов плавиковой кислоты ( $m$  в молях на 1000 г  $\text{H}_2\text{O}$ )

$m$	$a_{\text{HF}}^{(2)}$	$m_{\text{F}^-}$	$m_{\text{HF}_2^-}$	$m_{\text{HF}}$	$\mathcal{H}_0 + \lg \frac{f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}} + f_{\text{F}^-}}$	$\mathcal{H}_0^{**}$
1,016*	1,05	0,0168*	0,0506*	0,898*	+1,37	+1,30
1,26	1,36	0,0175	0,064	1,11	+1,27	+1,22
1,85	2,05	0,0166	0,092	1,65	+1,07	+1,04
2,95	3,43	0,0132	0,122	2,69	+0,75	+0,72
5,56	7,26	0,0129	0,252	5,04	+0,41	+0,36
6,51	8,88	0,0114	0,273	5,95	+0,27	+0,25
10,5	17,4	0,0110	0,515	9,46	-0,04	-0,16
15,5	33,6	0,0078	0,706	14,1	-0,47	-0,63
20,3	57,3	0,0065	1,00	18,3	-0,78	-1,00
25,1	82,5	0,0048	1,07	23,0	-1,07	-1,34
30,2	16,0	0,0025	1,08	28,0	-1,64	-1,69
33,8	268	0,0016	1,16	31,5	-2,06	-1,91
37,0	380	0,0015	1,54	33,9	-2,24	-2,08

\* См. (2). \*\* См. (3).



Для наблюдения сигнала ядерного магнитного резонанса использовался заводинный детектор <sup>(8)</sup>. При измерениях использовалась пилообразная модуляция главного магнитного поля.

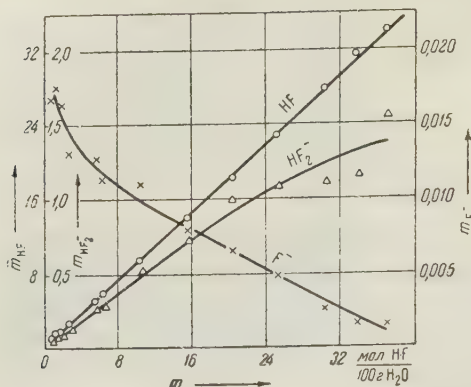


Рис. 3. Зависимость моляльных концентраций ионов  $m_{\text{HF}^+}$  и  $m_{\text{F}^-}$  и недиссоциированной части кислоты  $m_{\text{HF}}$  от общей моляльной концентрации  $m$  растворенного HF

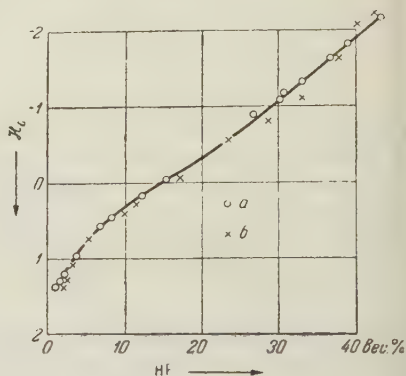


Рис. 4. Зависимость функции кислотности  $\mathcal{H}_0$  плавиковой кислоты от концентрации. а — значения, измеренные индикаторным методом (данные Белла); б — значения, рассчитанные по данным ядерного магнитного резонанса

Для измерений была взята спектроскопически чистая плавиковая кислота, не содержащая кремния. Измерения проведены при комнатной температуре. Суммарная систематическая ошибка в измерении химических сдвигов составляет 2% ( $\Delta(\Delta H/H) = 2 \cdot 10^{-6}$ ). В табл. 1 и на рис. 2 приведены результаты измерений. Как видно из рис. 2, изменения химического сдвига с концентрацией (до 30%) лежат в пределах ошибки эксперимента.

В табл. 2 и на рис. 3 и 4 приведены результаты расчета молекулярного состава и величины  $\mathcal{H}_0 + \lg \frac{f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+} f_{\text{F}^-}}$  для исследуемых растворов плавиковой кислоты, а также значения функции кислотности  $\mathcal{H}_0$ , измеренные индикаторным методом при 25° <sup>(9)</sup>. Как видно из табл. 2, величины  $\mathcal{H}_0 + \lg \frac{f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+} f_{\text{F}^-}}$  и  $\mathcal{H}_0$  хорошо совпадают. Это значит, что в исследуемом интервале концентраций (до 37 моляльной) справедливо соотношение  $f_{\text{B}}/f_{\text{BH}^+} f_{\text{F}^-} = 1$ .

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
22 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Шатенштейн, Теория кислот и оснований, 1949.
- <sup>2</sup> K. Elmore, I. D. Hatfield, C. M. Mason, A. D. Jones, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2710 (1949).
- <sup>3</sup> М. И. Винник, Р. Н. Круглов, Н. М. Чирков, ЖФХ, **30**, в. 4, 827 (1956).
- <sup>4</sup> H. S. Gutowsky, A. Saika, J. Chem. Phys., **21**, 1688 (1953).
- <sup>5</sup> H. S. Gutowsky, C. Y. Hoffman, J. Chem. Phys., **19**, 1259 (1951); **20**, 200 (1952).
- <sup>6</sup> Д. Саймонс, Фтор и его соединения, 1, ИЛ, 1953.
- <sup>7</sup> П. М. Бородин, Ф. И. Скрипов, Физич. сборн. Львовск. унив., в. 3 (8), 78 (1957).
- <sup>8</sup> Л. Л. Декабрун, Некоторые вопросы инженерной физики, в. 2, 85 (1957).
- <sup>9</sup> R. P. Bell, K. N. Vascombe, Y. C. McCowbre, J. Chem. Soc., 1956, 1286.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Д. М. ЧИЖИКОВ и Л. Г. БЕРЕЗКИНА

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ  
НА КИНЕТИКУ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СИЛИКАТА ЦИНКА  
ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

При изучении восстановления окислов твердым углеродом отмечается ускоряющее действие на процесс добавок соединений щелочных металлов. Так, Д. Н. Клушин и Д. М. Чижиков <sup>(1)</sup> установили ускоряющее влияние добавки карбоната натрия на процесс восстановления окиси цинка твердым углеродом. Восстановление окиси цинка протекает в две стадии, скорость процесса лимитируется скоростью стадии газификации:  $C + CO_2 = 2CO$ . В связи с этим наблюдаемое ускорение исследователи объясняют повышением в присутствии примесей щелочных металлов реакционной способности графита по отношению к реакции газификации. Однако возможно активирующее действие таких добавок и непосредственно на реакцию восстановления окисью углерода. В этом случае ускорение процесса может быть вызвано повышением в присутствии добавки подвижности частиц в реакционной зоне и облегчением кристаллохимической перестройки решетки соединения <sup>(2,3)</sup>.

В настоящей работе изложены результаты исследования кинетики восстановления силиката цинка  $2ZnO \cdot SiO_2$  окисью углерода и влияния на этот процесс добавок карбонатов кальция, натрия и лития, а также хлоридов натрия и кальция. Следует отметить, что данных о кинетике восстановления силиката цинка окисью углерода в литературе не приводится.

Силикат цинка готовился спеканием очищенной кварцевой пудры с окисью цинка при температуре  $1380-1400^\circ$ . Добавки вводились импрегнированием из водных растворов в количестве 7,5 мол. % по отношению к силикату цинка, что соответствует содержанию добавок в смеси от 2 до 5 вес. %. Для восстановления использовался материал крупности—200меш. Восстановление проводилось в вакуумной установке при непрерывной циркуляции окиси углерода и вымораживании продукта реакции  $CO_2$  жидким азотом <sup>(4)</sup>. За ходом процесса следили по убыли веса исходного образца при непрерывном взвешивании его на электромагнитных весах. Запись показаний и ре-

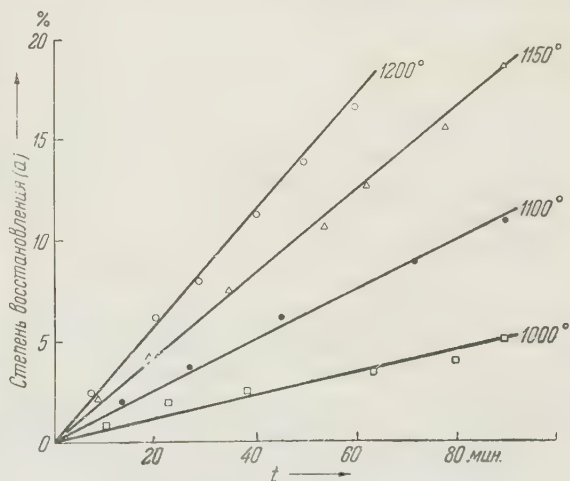


Рис. 1. Кинетика восстановления силиката цинка окисью углерода.  $a$ —степень восстановления, %;  $t$ — время, мин.

гулирование температуры и давления осуществлялись автоматически. В предварительных опытах была показана независимость степени восстановления от величины исходной навески.

На рис. 1 приведены данные по влиянию температуры на кинетику восстановления силиката цинка окисью углерода. Восстановление с заметной скоростью (3% за час) начинается при  $1000^\circ$ . Повышение температуры значительно ускоряет восстановление. В пределах изученных степеней восстановления процесс протекает практически с постоянной скоростью, и кинетика реакции приближенно описывается линейным уравнением  $a = kt$ . Кажущаяся энергия активации процесса составляет 31 ккал/моль. Давление окиси углерода (в пределах 50—400 мм рт. ст.) на степени восстановления силиката цинка не сказывается.

На рис. 2 приведены данные по восстановлению  $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$  с добавкой карбоната калия. Как видно, в присутствии поташа значительно снижается температура начала процесса и увеличивается степень восстановления силиката цинка. Восстановление при  $700^\circ$  за 90 мин. протекает на 10%,

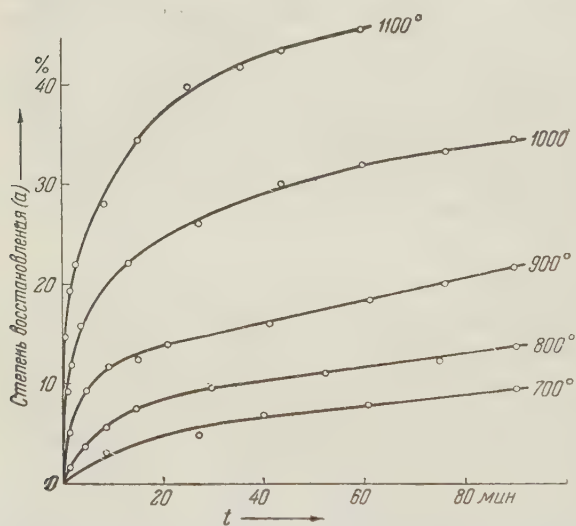


Рис. 2. Кинетика восстановления силиката цинка с добавкой карбоната калия.  $P_{\text{CO}} = 200$  мм рт. ст.  $a$  — степень восстановления, %;  $t$  — время, мин.

тогда как  $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$  без добавок за это же время при  $1000^\circ$  восстанавливается только на 5%. Кажущаяся энергия активации процесса, рассчитанная по константам скорости уравнения  $a = 1 - \exp(-kt^n)$ , составляет 17 ккал/моль. Восстановление силиката цинка в присутствии карбоната калия значительно ускоряется при повышении давления. Так, при  $1000^\circ$  за первые 10 мин. при  $P_{\text{CO}} = 10$  мм рт. ст. восстанавливается 9,5% силиката цинка, при 50 мм 15,5% и при 200 мм 22%. При 200 и 400 мм рт. ст. процесс описывается уже одной кривой, что характеризует наступление адсорбционного

насыщения. На рис. 3 приведены сравнительные данные по влиянию ряда добавок на скорость и степень восстановления  $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$  при  $1000^\circ$  и  $P_{\text{CO}} = 200$  мм рт. ст. Скорость восстановления силиката цинка (при 10%-ном восстановлении) при введении  $\text{K}_2\text{CO}_3$  увеличивается в 150 раз,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — в 25 раз,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  — в 5 раз и  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaCl}_2$  — в 1,5 раза. Введение добавок поташа и соды меняет кинетический характер кривых восстановления: процесс начинается с максимальной скоростью, последняя быстро убывает при дальнейшем протекании процесса.

Возможно следующее объяснение механизма и причин специфического действия отдельных добавок. В процессе восстановления добавки могут претерпевать ряд превращений. При температурах эксперимента происходит диссоциация карбонатов. Окислы щелочных металлов обладают значительной летучестью; испаряясь, они могут адсорбироваться на поверхности силиката. При адсорбции окислов на реакционной поверхности возможно образование дефектов решетки и возникновение активных центров реакции. Увеличением активности поверхности объясняется положительное влияние повышения давления на процесс восстановления силиката в присутствии карбоната калия. В результате электронного взаимодействия адсорбированных соединений с ионами поверхностного слоя решетки может увеличить-

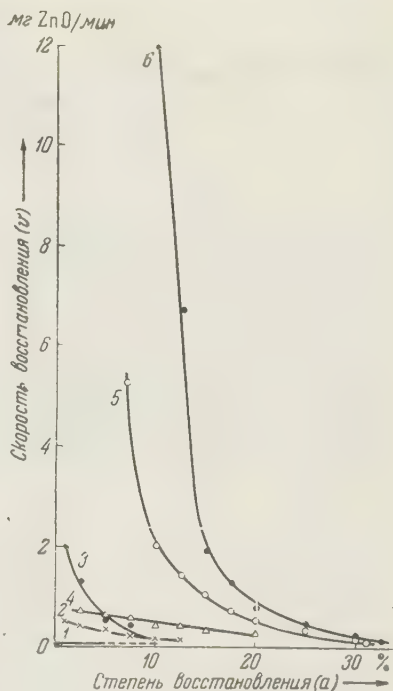


ся поверхностная подвижность (миграция) ионов, облегчающая происходящие при восстановлении кристаллохимические превращения<sup>(5)</sup>.

Ускоряющее действие добавок карбонатов падает в ряду калий, натрий, литий. Специфичность действия добавок может обуславливаться различием электронных взаимодействий между добавкой и решеткой силиката. Например, энергия химической связи в молекулах окислов щелочных металлов увеличивается от калия к литию, что косвенно отражается увеличением теплоты и свободной энергии образования окислов. Теплоты образования окислов щелочных металлов для  $K_2O$  86,0;  $Na_2O$  102,0 и  $Li_2O$  142,3 ккал/моль. При этом, по-видимому, возможно более активное электронное взаимодействие иона калия добавки с решеткой силиката цинка по сравнению с действием натрия и лития.

При рассмотрении действия добавок необходимо учитывать, что окислы калия, натрия и лития при температурах эксперимента должны взаимодействовать с силикатом цинка. Ускоряющее действие карбонатов калия и натрия проявляется в основном в начальный период реакции, затем процесс

Рис. 3. Влияние добавок на кинетику восстановления силиката цинка при  $1000^\circ$  и  $P_{CO} = 200$  мм рт. ст.  $v$  — скорость, мг ZnO/мин;  $\alpha$  — степень восстановления. 1 —  $2 ZnO \cdot SiO_2$ , 2 —  $2 ZnO \cdot SiO_2 + NaCl$ , 3 —  $2 ZnO \cdot SiO_2 + CaCl_2$ , 4 —  $2 ZnO \cdot SiO_2 + Li_2CO_3$ , 5 —  $2 ZnO \cdot SiO_2 + Na_2CO_3$ , 6 —  $2 ZnO \cdot SiO_2 + K_2CO_3$



затормаживается. Это изменение характера кривых во времени может быть вызвано химическим связыванием добавок. Так, восстановление силиката цинка с добавкой поташа после предварительного прокаливания их в инертной атмосфере характеризуется значительно меньшим ускорением.

Полученные результаты указывают на возможность значительного ускорения реакции косвенного восстановления добавками небольших количеств соединений щелочных металлов, особенно поташа и соды. Введение добавок существенно облегчает восстановление, что проявляется в снижении энергии активации и температуры начала процесса. Высказаны некоторые соображения о механизме наблюдаемых явлений.

Институт металлургии им. А. А. Байкова  
Академии наук СССР

Поступило  
5 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. Н. Клущин, Д. М. Чижиков, Сб. тр. Гос. инст. цветн. мет., 8, 34 (1953). <sup>2</sup> П. В. Гельд, О. А. Есин, Н. Н. Серебренников, Тр. Уральск. политехн. инст., 49, 61 (1954). <sup>3</sup> Н. В. Мухин, В. В. Михайлов, там же, 49, 159 (1954). <sup>4</sup> Д. М. Чижиков, Г. Г. Гвелесиани, Зав. лаб., № 4 (1956). <sup>5</sup> А. Риз, Химия кристаллов с дефектами, ИЛ, 1956.



С. А. ШРЕЙНЕР и П. И. ЗУБОВ

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ СКЛЕИВАНИИ ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

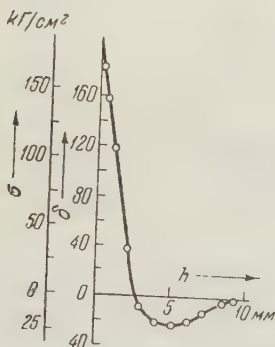
(Представлено академиком В. А. Каргиным 16 VIII 1958)

При исследовании клеящей способности растворов желатины нами было установлено наличие зависимости между прочностью склеивания и условиями формирования клеевых прослоек. Мы предположили, что эта зависимость определяется различными внутренними (усадочными) напряжениями, снижающими прочность склеивания <sup>(1)</sup>. В связи с этим особый интерес представляет количественная оценка величины внутренних напряжений.

При формировании клеевой прослойки на гибких подложках внутренние напряжения можно определять, как это недавно показано В. А. Каргиным с сотр. <sup>(2)</sup>, по изменению формы подложки. Для определения напряженности в прозрачных изотропных пленках, образующихся на твердых поверхностях, можно применить оптический метод исследования <sup>(3)</sup>, позволяющий оценивать величины внутренних напряжений по изменению оптических свойств пленки, в частности по величине возникающего двупреломления.

Однако в непрозрачных пленках определять двойное преломление очень трудно. Мы предположили, что эти трудности можно преодолеть посредством создания подложки из прозрачного изотропного материала, обладающего упругими свойствами. В этом случае о величине внутренних напряжений в пленках можно судить по изменению двупреломления в толще подложки, т. е. за пределами зоны образования клеевого слоя или адгезионной пленки. Это предположение послужило основанием для постановки и проведения данного исследования.

Рис. 1. Изменение разности хода  $\delta$  и внутренних напряжений  $\sigma$  в слоях призмы в зависимости от их расстояния  $h$  от грани, на которой протекало формирование пленки толщиной в 0,22 мм, образованной из 20% раствора желатины



В качестве подложек были использованы стеклянные четырехгранные прямоугольные призмы размером  $10 \times 20 \times 20$  мм. Формирование пленки на поверхности подложки осуществлялось посредством испарения воды из 20% раствора желатины, нанесенного на одну из граней призмы. Измерение двойного лучепреломления в толще стекла производилось в поляризационном микроскопе с помощью поворотного кальцитового компенсатора КПК. Величина внутренних напряжений определялась по шкале перехода, составленной на основе предварительно проведенных измерений разности хода в призмах в зависимости от нагрузки в пределах от 10 до 120 кг/см<sup>2</sup>.

Предварительные опыты показали, что при формировании желатиновой пленки на поверхности стеклянной призмы в толще призмы действительно возникает разность хода. Из рис. 1 видно, что разность хода распределяется

по отдельным слоям призмы неравномерно. Наибольшее значение разности хода, как и следовало ожидать, имеет место в слоях, прилегающих к поверхности раздела стекло — пленка. По мере увеличения расстояния между слоем стекла и поверхностью раздела разность уменьшается по линейному закону, достигая нуля при расстоянии  $h \approx 3$ . При дальнейшем увеличении  $h$  кривая приобретает более сложный характер.

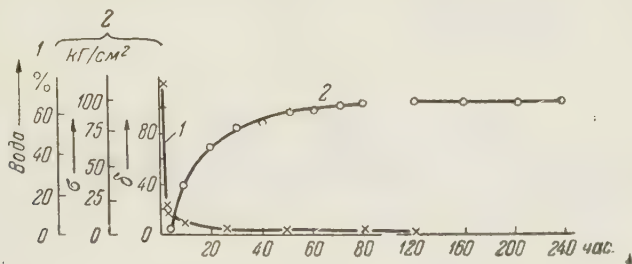


Рис. 2. 1 — кинетика высыхания; 2 — кинетика образования внутренних напряжений  $\sigma$  и разности хода  $\delta$  на границе соприкосновения стекло — желатина при формировании пленки из 20% раствора желатины путем испарения растворителя

Из этих данных можно заключить, что посредством экстраполяции разности хода до  $h = 0$  мы можем установить интегральную величину двупреломления (разности хода), а следовательно, и величины внутреннего напряжения в подложке, изменяющегося в зависимости от внутреннего напряжения в пленке.

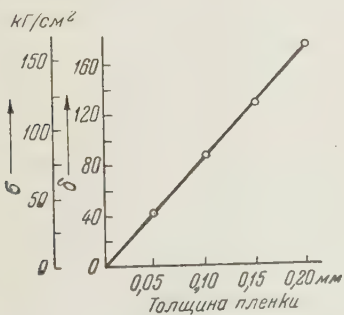


Рис. 3. Влияние толщины пленки на разность хода  $\delta$  и на внутренние напряжения  $\sigma$  на границе соприкосновения, возникающие при формировании пленок, образованных из 20% растворов желатины



Рис. 4. Распределение внутренних напряжений  $\sigma$  по ширине нахлестки в образцах, склеенных 20% растворами желатины

Основываясь на симбатности процессов нарастания и релаксации внутренних напряжений в клеевом слое и в упругой прозрачной подложке, посредством измерения двойного лучепреломления в подложке можно следить также за изменением напряженности в формирующейся пленке в зависимости от времени испарения воды (рис. 2), толщины пленки (рис. 3), ширины нахлестки двух склеенных стеклянных поверхностей (рис. 4) и др.

Таким образом, в данной работе нами предлагается метод определения величины внутренних напряжений в пленках, формирующихся на твердых прозрачных изотропных подложках, основанный на определении величины двупреломления за пределами зоны формирования клеевого слоя, и показывается возможность использования этого метода. Для оценки

как суммарной величины, так и кинетики нарастания внутренних (усадочных) напряжений.

Выражаем благодарность акад. В. А. Каргину за ряд ценных замечаний при обсуждении данной работы.

Научно-исследовательский физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
6 VIII 1958

Ленинградский технологический институт  
пищевой промышленности

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. А. Шрейнер, П. И. Зубов, Колл. журн., 5, 651 (1957). <sup>2</sup> М. И. Карякина, В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Хим. пром., 5, 265 (1957).  
<sup>3</sup> А. В. Степанов, ЖТФ, 2, 205 (1949).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. И. ВИТКИН

**СОВМЕЩЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТЖИГА И ГОРЯЧЕГО ПОКРЫТИЯ  
С ПОМОЩЬЮ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 29 VIII 1958)

Ранее автором было установлено, что применяющийся в процессе горячего покрытия флюс представляет собой электролит (раствор или расплав), из которого на поверхности стальной ленты (листа) высаживается металл, одноименный металлу ванны (<sup>1</sup>). Далее показано, что обязательной составляющей флюса должна быть соль металла покрытия и что, чем выше температура флюса, тем интенсивней идет процесс высаживания.

Введением во флюс ( $ZnCl_2$ ;  $ZnCl_2 + SnCl_2$ ), хлоридов щелочных (или щелочноземельных) металлов —  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $BaCl_2$  и т. д. — можно точку плавления флюса-расплава поднять в область температур рекристаллизации малоуглеродистой стали. В этом случае флюс-расплав становится также средой для отжига. В равной мере солевой расплав из хлоридов щелочных или щелочноземельных металлов, применяющийся для термической обработки стальных изделий, становится одновременно флюсом, если в его состав ввести хлориды металлов покрытия ( $ZnCl_2$ ,  $SnCl_2$  и т. д.).

Смесь таких солей, как  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $ZnCl_2$  и  $SnCl_2$ , придает расплаву следующие необходимые качества:  $SnCl_2$  и  $KCl$  увеличивают электропроводность расплава;  $ZnCl_2$  и  $SnCl_2$  делают расплав активным, содержащим ионы металлов покрытия, и как поверхностно-активные вещества способствуют хорошему растеканию металла покрытия по подготовленной стальной поверхности. При введении  $ZnCl_2$  и  $SnCl_2$  снижается точка плавления солевого расплава и, следовательно, увеличивается температурный интервал между точкой плавления и рабочей температурой. В связи с этим повышается интенсивность процессов теплообмена и электроосаждения (<sup>2</sup>).

Таким образом, становится возможным совместить процессы рекристаллизации и флюсования в одной жидкой среде — солевом расплаве — и создать агрегат отжига и покрытия.

Для выбора оптимальных режимов отжига и покрытия тонкой стальной ленты была создана лабораторная установка, состоящая из силовой шахтной печи 6 квт, с необходимой аппаратурой для поддержания заданной температуры расплава. В печь помещали графитовый стакан с соевым расплавом. Образцы в виде отрезков стальной холоднокатаной ленты ( $150 \times 60 \times 0,27$  мм), обезжиренные, травленные, промытые и просушенные, опускали в солевой расплав при данной температуре ( $T_p$ ). После определенного времени выдержки в расплаве ( $\tau$ ) каждый образец охлаждали либо на воздухе, либо в ванне с расплавленным цинком или оловом до температуры  $350-450^\circ$ , а затем на воздухе.

С целью определения величины  $\tau$  к стальному образцу ( $40 \times 40 \times 0,27$  мм) приваривали спай термопары; образец опускали в солевой расплав и на осциллографе МП-02 записывали кривую подъема температуры образца. На рис. 1 показана зависимость времени рекристаллизации от температуры расплава; кривые I — III построены на основании полученных осциллограмм. Заштрихованная на графике область температур отжига для стали



08 КП пересекается кривыми I—III, чем и определяется время  $\tau$ , при котором температура стальной ленты переходит в область рекристаллизации. При  $T_p=750, 800$  и  $850^\circ$ ,  $\tau$  равно 13—20, 4—5 и 3—4 сек., соответственно. Общее время отжига и охлаждения при  $T_p=850^\circ$  и  $\tau=4$  сек. составляет  $\sim 50$  сек. и, как видно из кривых 1 и 2 на рис. 1, значительно меньше по сравнению с режимом отжига и охлаждения в проходных «башенных» печах.

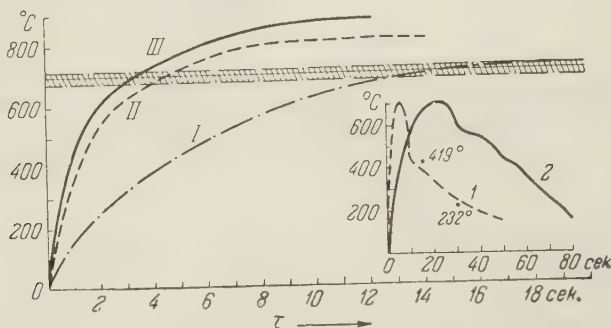


Рис. 1. Определение времени отжига в зависимости от температуры солевого расплава ( $T_p$ ): I —  $750^\circ$ , II —  $800^\circ$ , III —  $850^\circ$ ; 1 — время отжига и охлаждения образца при  $T_p=850^\circ$ , 2 — время отжига и охлаждения тонкой стальной ленты в непрерывных печах башенного типа

По установленным режимам, стальные образцы были подвергнуты отжигу и охлаждению. После выдержки в солевом расплаве образцы покрывались тонким слоем высаженного олова. Изучение под микроскопом показало

Таблица 1

Температура отжига, $^\circ\text{C}$	Время отжига, сек.	Предел прочности $\sigma_b$ , кг/мм <sup>2</sup>	Предел текучести $\sigma_s$ , кг/мм <sup>2</sup>	Отн. удлинение, %
850	4	31,8	25,4	38,0
	3	32,2	27,3	37,0
	2	33,3	28,0	35,0
800	3	34,0	28,0	36,0
750	20	33,9	28,2	30,0
Жесть, отожженная недрессированная		31,6	24,8	38,1

наличие диффузионного слоя Fe—Sn между стальной поверхностью и оловянным покровом. После охлаждения в расплаве цинка или олова поверхность образцов была защищена ровным сплошным слоем соответствующего покрытия.

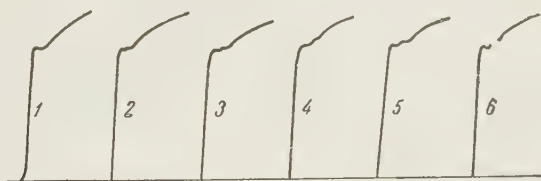
Как видно из рис. 2 и табл. 1, микроструктура отожженных образцов и их механические свойства не отличаются от таковых для нормально отожженной жести завода «Запорожсталь». Особенно это относится к образцам, отожженным в солевом расплаве при  $T_p=850^\circ$  и  $\tau \approx 4$  сек. Данные испытаний по Эриксену и гибу также совпадают с аналогичными показателями промышленной жести.

Следует иметь в виду, что каждый раз при выборе режима отжига необходимо прежде всего найти оптимальное значение величины  $\tau$  при данной температуре  $T_p$ . Обычно с увеличением  $\tau$  механические свойства рекристаллизованной стали постепенно улучшаются до определенного максимума, после чего они заметно ухудшаются (рис. 3).

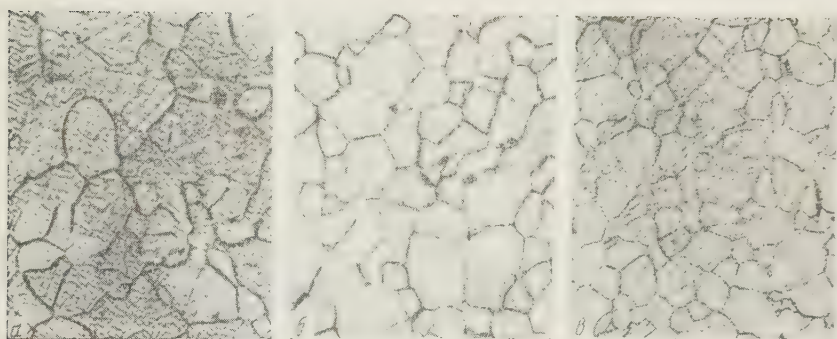
На данном этапе исследований представляется возможным практически применить совмещенные процессы отжига и покрытия только при цинковании стальной ленты, когда после холодной прокатки и отжига в технологической схеме производства не применяют дрессировки. При осуществлении горячего лужения дрессировка тонкой стальной ленты толщиной 0,2—0,3 мм

является необходимым звеном технологии, и поэтому в данном случае возникают серьезные затруднения при совмещении процессов отжига и покрытия.

Можно обсудить два направления в решении этой трудной задачи. При первом из них процесс дрессировки перед покрытием можно заменить растяжением ленты по пути ее следования через расплав солей и олова или же после покрытия. Однако при этом надо иметь в виду, что величина деформации



А



Б

Рис. 2. Микроструктура и механические свойства тонкой стальной ленты, отожженной в солевом расплаве. А — диаграммы растяжения образцов из тонкой ленточной стали. 1 — отожжен на заводе «Запорожсталь» в колпаковых печах, 2 — 6 — отожжен в расплаве при следующих  $T_p$  и  $\tau$ : 2 — 850°, 4 сек., 3 — 850°, 3 сек., 4 — 850°, 2 сек., 5 — 800°, 3 сек., 6 — 750°, 20 сек. Б — микроструктура (400×): а — отожженной тонколистовой стали (жести) на заводе «Запорожсталь»; б и в — отожженной стали в расплаве ( $a - T_p = 850^\circ, \tau = 4$  сек., б —  $T_p = 750^\circ, \tau = 20$  сек.)

(растяжения) должна быть в пределах 5—10%; поверхность ленты в результате растяжения становится шероховатой; расход олова на покрытие увеличивается; при растяжении после лужения покрытие нарушается. Второе решение может быть найдено в осуществлении дрессировки после покрытия. Однако, как показали специально поставленные опыты, при такой дрессировке происходит значительное нарушение сплошности покрытия. Обсуждаемый вопрос совмещения отжига и лужения нуждается в дополнительных исследованиях и решениях.

Выводы. 1. Принципиально возможно совместить процессы отжига и покрытия с помощью солевых расплавов. Такое совмещение процессов представляется возможным осуществить в первую очередь при цинковании стальной ленты (рис. 4). В случае применения солевого расплава из хлоридов натрия, калия, цинка и олова солевой расплав становится средой для термической обработки и флюсования.

2. Нагрев и флюсование стальной ленты в солевом расплаве происходит чрезвычайно быстро вследствие высокой интенсивности процессов теплообмена и электроосаждения.

3. Время рекристаллизации малоуглеродистой стали зависит от температуры солевого расплава; при подъеме температуры расплава время рекристаллизации снижается. Переход температуры тонкой стальной ленты в область температур рекристаллизации и пребывание в этой области в пре-

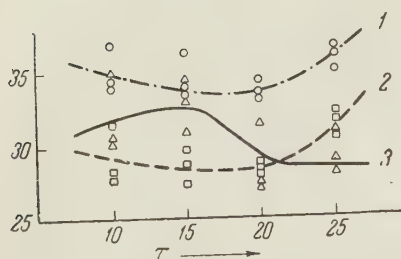


Рис. 3. Изменение механических свойств тонколистовой стали в зависимости от  $\tau$  при  $T_p = 750^\circ$ : 1 — предел прочности  $\sigma_b$  ( $\text{кг} / \text{мм}^2$ ), 2 — предел текучести  $\sigma_s$  ( $\text{кг} / \text{мм}^2$ ), 3 — относительное удлинение  $\delta_{10}$  (%)

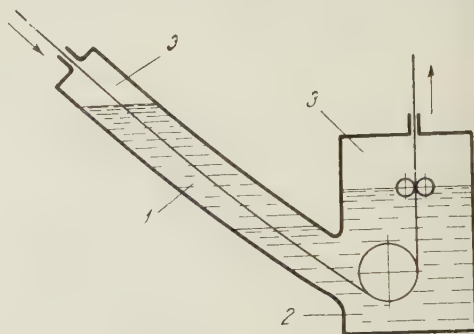


Рис. 4. Схема совмещения процессов отжига и покрытия: 1 — солевой расплав, 2 — жидкий металл покрытия, 3 — защитная атмосфера

делах 0,5—1,0 сек. обеспечивает хорошую структуру и высокие механические свойства стали без какой-либо дополнительной выдержки в расплаве.

4. Увеличение времени выдержки в солевом расплаве за пределами оптимальных значений приводит к ухудшению механических свойств стальной ленты.

Центральный научно-исследовательский институт  
черной металлургии

Поступило  
6 VIII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. И. Виткин, Изв. АН СССР, ОТН, № 5 (1956). <sup>2</sup> А. И. Беляев и др., Физическая химия расплавленных солей, 1957.

Р. Г. ГАРЕЦКИЙ, В. И. САМОДУРОВ и академик А. Л. ЯНШИН

К СТРАТИГРАФИИ ВЕРХНЕМЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ  
КАССАРМИНСКОЙ АНТИКЛИНАЛИ НА ЗАПАДНОМ БЕРЕГУ  
АРАЛЬСКОГО МОРЯ

Открытые А. И. Бутаковым <sup>(5)</sup> в районе мыса Актумсук, на западном берегу Аральского моря, в 1848 г. меловые отложения до сих пор остаются еще слабо изученными. Различными исследователями здесь отмечались выходы отложений разного возраста: Л. С. Берг <sup>(1)</sup> указывал на туронские глауконитовые пески, фауну которых А. Д. Архангельский <sup>(1,2)</sup> считал сеноманской; А. И. Смолко <sup>(8,9)</sup> отмечал верхнесенонские мелоподобные мергели и датские карбонатные песчаники с наutilusами; А. Л. Яншин <sup>(10)</sup> мелоподобные мергели отнес к нижнему маастрихту, а горизонт с наutilusами — к границе среднего и верхнего эоцена; Е. А. Жукова <sup>(7)</sup> мелоподобные мергели считала нижним кампаном, а самые их верхи (розовые мергели), возможно, верхним кампаном. Как было выяснено нами <sup>(6)</sup>, причина столь больших разногласий заключалась в том, что Л. С. Берг осматривал выходы меловых отложений в 20 км к северу от мыса Актумсук, в районе урочища Кассарма, хотя отметил их местоположение — «районом мыса Актумсук», а остальные исследователи — на самом мысу.

Меловые отложения в районе мыса Актумсук — колодца Кассарма непрерывно обнажаются в обрывах западного берега Аральского моря на протяжении более 25 км. На этом участке обрывов Устюрта развиты большие и многочисленные оползни, которые не позволяют составить по-слойный разрез меловых отложений. Однако общую их последовательность удается уловить.

Сводная часть развитой здесь антиклинали расположена близ колодца Кассарма, где береговые обрывы примерно на 30 м выше уровня моря сложены песчаными породами среднего и верхнего альба, описанными нами в специальной заметке <sup>(6)</sup>.

С размывом по четкому контакту на верхнеальбские пески налегает пачка зеленовато-серых и желтовато-зеленых глауконитовых песков с рассеянными в них зернами и желвачками фосфоритов, небольшими линзами известковистых песчаников и прослоями серых глин. Полную мощность глауконитовых песков измерить нигде не удалось, так как не было встречено такого обнажения, в котором были бы вскрыты и подошва, и кровля пачки. Однако ее мощность, по-видимому, обычно равна не менее 5—8 м, а непосредственно у колодца Кассарма не превышает 2,5 м. В песке встречается довольно большое количество пелеципод и гастропод, описание которых дано А. Д. Архангельским <sup>(2)</sup> по сборам Л. С. Берга. Нами в верхней половине этой пачки было собрано в различных ее выходах довольно большое количество ростров актинокамаксов, определенных Д. П. Найдным как *Actinocamax cf. intermedius* Arkh. Они очень близки к *A. intermedius* Arkh. из турона Русской платформы и только недостаточно хорошая сохранность заставляет определять их со знаком *cf.* Точно такие же актинокамаксы, по сообщению Д. П. Найдина, были переданы ему на определение В. Д. Ильиным из турона гор Биш-тюбя в низовьях р. Аму-Дарья (близ г. Нукуса).



На основании находок *Actinocamax* cf. *intermedius* Arkh. эту часть пачки глауконитовых песков мы относим к турону. Однако А. Д. Архангельский<sup>(1,2)</sup> из этой же пачки песков по сборам Л. С. Берга определил такие характерные для сеномана формы как *Microbasia cononula* Goldf. и *Actinocamax primus* Arkh. В этих работах А. Д. Архангельский доказывал необходимость отнесения пачки кварцево-глауконитовых песков не к турону, как считал Л. С. Берг, а к сеноману. Но в своей более поздней работе<sup>(3)</sup> он пришел к выводу, что пачка песков с фосфоритами «...принадлежит частью к турону, частью же к сеноману, причем границы между этими ярусами

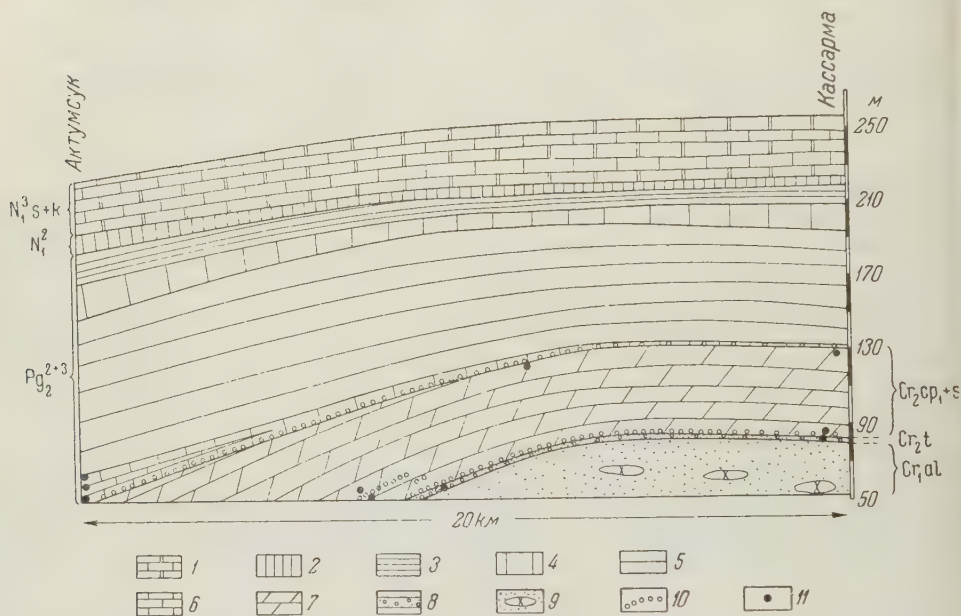


Рис. 1. Схематический геологический разрез восточного чинка Устюрта от мыса Актумсух до колодца Кассарма. 1 — доломиты и известняки среднего сармата, а в низах местами маломощного конкского горизонта; 2 — красно-бурые неслоистые глины среднего миоцена (тархан-чокрака); 3 — зеленая, местами с пятнами красной, неслоистая глина самых верхов верхнего эоцена (низы чеганской и верхи саксаульской свит); 4 — розовые и белые мергели и мел верхнего эоцена (саксаульская свита); 5 — глины верхнего и среднего эоцена (тасаранская свита); 6 — известняки нуммулитовых слоев основания среднего эоцена (основание тасаранской свиты) с фосфоритами в подошве; 7 — мелоподобные мергели, глинистые известняки и мел нижнего кампана — сантона; 8 — фосфоритонесущие глауконитовые пески турона и сеномана; 9 — пески, песчаники и глины верхнего и среднего альба; 10 — фосфориты; 11 — точки сбора упоминаемой в статье макро- и микрофауны

не установлено» (стр. 366). Учитывая найденную нами в верхах пачки песков туронскую фауну и приведенную в работах А. Д. Архангельского фауну несомненно сеноманского возраста, следует считать последний вывод А. Д. Архангельского наиболее правильным.

На туронских глауконитовых песках залегает довольно мощная однообразная толща мергелей и мела с фосфоритовым слоем в основании мощностью 0,3—0,35 м. Мергели мелоподобные, плотные, однородные, голубовато-серые, беловато-серые и белые; образуют крутые, часто отвесные обрывы. Нередко отдельными прослоями встречается почти чистый мел. В кровле мергельно-меловой толщи проходит пласт (мощностью 2—3 м) розового глинистого известняка, выше которого обычно наблюдается небольшой слой (0,4—0,6 м мощности) зеленовато-серого или белого известняка. По всей толще встречается большое количество остатков раковин устриц, большинство которых можно отнести к виду *Gryphaea vesicularis* Lam., ядер *Echinocoris* sp. и отпечатков иноцерамов.

К югу от колодцев Кассарма меловые слои постепенно погружаются. Не доходя примерно 9 км до мыса Актумсук, альбские песчано-глинистые породы погружаются под уровень моря, а в 7 км от него — подошва мергельно-меловой толщи находится приблизительно на уровне воды (рис. 1). Здесь немного выше основания толщи был обнаружен фосфоритовый слой мощностью около 0,3 м. Литологический состав белых мергелей выше и ниже фосфоритового слоя одинаков. Сразу же под фосфоритовым слоем был взят образец, из которого В. Г. Морозовой выделен следующий комплекс фораминифер: *Gaudryina rugosa* d'Orb., *Arenobulimina* sp., *Ataxophragmium* sp., *Cristellaria* sp., *Frondicularia archiaciana* d'Orb., *Frondicularia* sp., *Bolivinita eleyi* Cushman., *Gümbelina globulosa* (Ehrenb.), *Buliminella* sp., *Gyroidina micheliniana* (d'Orb.), *G. umbilicata* (d'Orb.), *Stensiöina* sp., *Globotruncana marginata* (Reuss), *Anomalina ammonoides* (Reuss), *A. infrasantonica* Balakhm., *A. umbilicatula* Mjatl. Указанный комплекс говорит о принадлежности мергельно-меловой толщи, залегающей под фосфоритовым слоем, к нижнему сantonу.

Из образца непосредственно выше фосфоритового слоя были определены: *Gaudryina rugosa* d'Orb., *Arenobulimina* sp., *Ataxophragmium* sp., *Bolivinitopsis* sp., *Cristellaria* sp. sp., *Flabellina* sp., *Bolivinita eleyi* Cushman., *Gümbelina globulosa* (Ehrenb.), *Bulimina brevis* d'Orb., *Gyroidina depressa* (Alth.), *G. micheliniana* (d'Orb.), *G. nitida* (Reuss), *G. ex gr. soldanii* (d'Orb.), *Stensiöina* aff. *praexculpta* (Keller), *Globotruncana marginata* (Reuss), *Anomalina infrasantonica* Balakhm., *A. umbilicatula* Mjatl. Этот комплекс фораминифер указывает на верхнесантонский возраст части мергельно-меловой толщи выше фосфоритового слоя.

Образец мергеля из основания толщи в Кассарме также дал комплекс фораминифер верхнего сantonа: *Gaudryina pupoides* Reuss, *Arenobulimina* sp., *Ataxophragmium* sp., *Bolivinitopsis rosula* (Ehrenb.), *Frondicularia* aff. *tricarinata* d'Orb., *Bolivinita eleyi* Cushman., *Bulimina brevis* d'Orb., *B. parva* Franke, *Reussia spinulosa* (Reuss), *Gümbelina globulosa* (Ehrenb.), *Gyroidina depressa* (Alth.), *G. micheliniana* (d'Orb.), *Stensiöina exculpta* (Reuss), *Globigerinella aspera* (Ehrenb.), *Globotruncana marginata* (Reuss), *Anomalina clementiana* (d'Orb.), *A. stelligera* (Marie), *A. umbilicatula* Mjatl.

Здесь же было найдено несколько обломков белемнителл, которые, по определению Д. П. Найдина, скорее всего относятся к *Belemnitella praecursor* Stoll. Эта находка подтверждает сantonский возраст низов мергельно-меловой толщи у колодца Кассарма. Из образца мергеля, в 1,6 м ниже основания палеогена в разрезе колодца Кассарма, В. Г. Морозовой был определен комплекс фораминифер: *Arenobulimina presli* (Reuss), *Ataxophragmium compactum* Brotz., *Textularia baudoiniana* d'Orb., *Bolivinitopsis rosula* (Ehrenb.), *Gümbelina globulosa* (Ehrenb.), *Bolivinitoides* aff. *decoratus* (Jones), *Buliminella obtusa* (d'Orb.), *Gyroidina depressa* (Alth.), *G. micheliniana* (d'Orb.), *G. umbilicata* (d'Orb.), *Stensiöina exculpta* (Reuss), *Globotruncana marginata* (Reuss), *Anomalina aktulagayensis* Vass., *A. clementiana* (d'Orb.), *A. dainae* Mjatl., *A. umbilicatula* Mjatl. Этот комплекс относится к нижнему кампану.

Как уже отмечалось, в кровле мергельно-меловой толщи залегают розовый и белый известняк. В 12 км к северу от мыса Актумсук из образца розового известняка из самой кровли толщи были определены: *Ataxophragmium* cf. *orbigninaeformis* Vass., *Arenobulimina obesa* (Reuss), *Textularia baudoiniana* d'Orb., *Orbignyna inflata* (Reuss), *Martinottiella* sp., *Gümbelina globulosa* (Ehrenb.), *Buliminella obtusa* (d'Orb.), *Gyroidina micheliniana* (d'Orb.), *G. umbilicata* (d'Orb.), *Stensiöina exculpta* (Reuss), *Globotruncana arca* (Cushman.), *G. marginata* (Reuss), *Anomalina clementiana* (d'Orb.), *A. umbilicatula* Mjatl. Этот комплекс говорит о принадлежности розового известняка еще к нижнему кампану. В этой верхней части толщи наблюдаются очень крупные раковины иноцерамов, до 0,5 м длины.

Таким образом, нижняя часть мергельно-меловой толщи района Кассарминской антиклинали принадлежит сантону, а верхняя (вплоть до кровли) — нижнему кампану. Выделить самостоятельно каждое из этих стратиграфических подразделений из единой однообразной толщи мергелей и мела без детальной послойной микрофаунистической обработки не удастся. Трудно сказать и об их мощностях в отдельности. В целом же мощность мергельно-меловой толщи у колодца Кассарма примерно равна 40—45 м; к югу она увеличивается и не доходя 7 км до мыса Актумсук превышает уже 50 м. На погружениях крыльев антиклинали мощность толщи должна быть еще больше.

Отложения нижнего кампана перекрываются нуммулитовыми слоями среднего эоцена, в основании которых проходит фосфоритовый слой, представляющий собой белый известняк с рассеянной фосфоритовой галькой. Нуммулитовые слои состоят из переслаивания пластов белых, желтовато-серых и розовых известняков. На мысу Актумсук в их нижней части встречаются остатки ракообразных *Rapina marestiana* Koenig (определение Р. Ф. Геккера). В более высоких частях разреза известняков обнаружены раковины *Discocyclus* cf. *sella* d'Arch. и обломки нуммулитов, близких *Nummulites irregularis* Desh., а в самых верхах, в грязно-сером известняке, содержится горизонт кремнистых стяжений и халцедонированных раковин *Aturia alabamensis* (Morton) (определение В. Н. Шиманского), которые в 1858 г. были описаны Г. В. Абигом по сборам А. И. Бутакова под названием *Aganides ustjurtensis* <sup>(1)</sup>, а А. И. Смолко <sup>(8, 9)</sup> ошибочно определены как *Hercoglossa danica* Schloth.

Мощность нуммулитовых слоев уменьшается при движении с юга на север; на мысу Актумсук она имеет наибольшую величину и равна 13 м, в 7 км к северу сокращается до 5,5 м, в 12 км севернее мыса Актумсук уменьшается уже до 2,25 м, а у колодца Кассарма нуммулитовые слои представлены одним пластом белого известняка мощностью 0,6 м.

Таким образом, нами подтверждается присутствие на западном берегу Аральского моря сеноманских отложений, о фауне которых писал А. Д. Архангельский <sup>(1, 2)</sup>, туронских отложений, впервые отмеченных здесь Л. С. Бергом <sup>(4)</sup>, устанавливается наличие мелоподобных мергелей и мела нижнего и верхнего сантона и в основном подтверждается вывод Е. А. Жуковой <sup>(7)</sup> о том, что разрез верхнего мела в районе мыса Актумсук — колодца Кассарма венчается отложениями нижнего кампана, к которым, в отличие от Е. А. Жуковой, мы относим и пачку розового известняка в его кровле. Однако не исключена возможность, что на погружениях крыльев антиклинали стратиграфический объем мергельно-меловой толщи увеличивается за счет появления в ее верхней части слоев верхнего кампана и маастрихта.

Геологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
21 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Д. Архангельский, Бюлл. МОИП, нов. сер., 23 (1909). <sup>2</sup> А. Д. Архангельский, Изв. Туркест. отд. Русск. географ. общ., 8, в. 2 (1912). <sup>3</sup> А. Д. Архангельский, Обзор геологического строения Европейской России, 1, в. 2, 1926. <sup>4</sup> Л. С. Берг, Изв. Туркест. отд. Русск. географ. общ., 5 (1908). <sup>5</sup> А. И. Бутаков, Туркест. вед., №№ 48, 49, 50 (1872). <sup>6</sup> Р. Г. Гарецкий, В. И. Самодуров, А. Л. Яншин, ДАН, 119, № 6 (1958). <sup>7</sup> Е. А. Жукова, Докл. АН УзССР, № 2 (1954). <sup>8</sup> А. И. Смолко, Тр. I-й конф. научн.-производит. сил Каракалпакск. АССР, 1, Изд. АН СССР, 1934. <sup>9</sup> А. И. Смолко, Нефть, хоз., 26, № 6 (1934). <sup>10</sup> А. Л. Яншин, Геология Северного Приаралья, М., 1953. <sup>11</sup> H. W. A b i c h, Mém. Acad. Sci., VI ser. Sci. mathém. et phys., 7, (9), СПб (1858).



В. Г. МОРОЗОВА

## СТРАТИГРАФИЯ ДАТСКО-МОНТСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ КРЫМА ПО ФОРАМИНИФЕРАМ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 29 VII 1958)

Датский ярус хорошо известен и широко распространен на юге СССР, в частности в Горном Крыму (<sup>3,7</sup>), где прекрасно охарактеризован морскими ежами и моллюсками, позволяющими не только выделить, но и подразделить его на дробные стратиграфические единицы. Монтский ярус обычно выделяется в Крыму, но без палеонтологического обоснования (<sup>5,7</sup>). Вопрос о верхней границе датского яруса и о взаимоотношении его с монтским является дискуссионным.

Новые данные для разрешения рассматриваемой проблемы дало изучение стратиграфии и развития фораминифер датско-монтских отложений Крыма, проводившееся автором по естественным разрезам второй гряды Крымских гор и по буровым скважинам Степного Крыма. Наиболее полные, непрерывные разрезы датско-монтских отложений наблюдались на п-о. Тарханкут, где эти отложения достигают максимальной мощности (более 300 м), в Восточном Крыму по балке Насыпкойской (125—130 м) и в Центральном Крыму по р. Индол (около 100 м). На Тарханкуте маастрихтские и датско-палеоценовые отложения выражены однообразными карбонатными породами, мергелями и мергелистыми известняками и прослоями известковистых глин. Отложения эти изобилуют фораминиферами. По изменению литологического состава и комплексов фораминифер датско-монтские отложения отчетливо подразделяются на две крупные стратиграфические единицы (ярусы), два подъяруса и пять более мелких (зоны). Свиты и зоны Тарханкута прослежены и в Горном Крыму (табл. 1). Граница между маастрихтским и датским ярусами здесь, так же как и в других районах Средиземноморской области (<sup>4</sup>), резкая и отмечена массовым исчезновением высокоспециализированных семейств (*Globotruncanidae*), родов и групп верхнемелового планктона (*Globotruncana*, *Rugoglobigerina*, *Biglobigerinella*, ребристых *Gümbelina*) и развитием нового третичного семейства *Globorotaliidae* в составе родов *Acarinina*, *Planorotalites* и *Globorotalia* (<sup>6</sup>).

У и л и н с к и й п о д ъ р у с ( $Dn_1$ )\* соответствует первому этапу развития датско-монтских фораминифер. Представлен отложениями с глобигеринами без глоботрункан и глобороталий. Подразделяется на две зоны. I з о н а — г л а д к о с т е н н ы х г л о б и г е р и н (эоглобигерин) — характеризуется появлением и широким распространением в планктоне глобигерин с тонкой и гладкой или неясно микроячеистой стенкой раковин, принадлежащих к подроду *Eoglobigerina* subgen. n., многочисленных *Chilogümbelina* sp., *Gümbelitra* sp. и др. (список видов см. в табл. 1). II з о н а — м е л к о я ч е и с т ы х г л о б и г е р и н — включает представителей подрода *Globigerina* subgen. n. с мелкоячеистой стенкой раковин из группы *Globigerina* (*Globigerina*) *pseudobulloides* Plummer и *G. (G.) trilocolinoides* Plummer. Появление ячеистых глобигерин указывает

\* Стратотип в скважинах Тарханкутского полуострова (табл. 1).



на более высокую ступень развития фораминифер II зоны по сравнению с I зоной, так как ячеистость, увеличивая поверхность раковины, повышает ее флотационную способность<sup>(6)</sup>. Отложения уйлинского подъяруса Крыма древнее слоев стратотипа датского яруса в Дании.

Мичуринский подъярус (Dn<sub>2</sub>)<sup>\*</sup>. Этот подъярус включает одну фораминиферовую зону — III зону — малокамерных акаринин (*Acarinina indolensis* sp. n. — *Globoconusa daubjergensis* (Bronn.)) и соответствует второму этапу развития планктонных фораминифер, отмеченному появлением и широким распространением форм с мелкошиповатой стенкой раковин, принадлежащих к родам *Acarinina Subbotina*, 1953, *Globoconusa Chalilov*, 1956, и *Planorotalites Morozova*, 1957, а также представителей гладкостенных *Planorotalia Morozova*, 1957, с угловатым наружным краем. Шиповатость стенки — признак высокой специализации фораминифер к планктонному образу жизни, так как это, подобно ячеистости, повышает плавучесть раковин<sup>(6)</sup>. Количество *Eoglobigerina* в этой зоне сокращается. По присутствию характерных видов верхнедатского подъяруса Дании<sup>(8)</sup> — *Globoconusa daubjergensis* (Bronn.), *Planorotalia compressa* (Plummer), *Globigerina* (*Globigerina*) ex gr. *pseudobulloides* Plummer — возраст III зоны может быть определен как верхнедатский.

Монтский ярус (Pg<sub>1</sub>)<sup>\*\*</sup> подразделяется на две зоны, отмечен значительным изменением литологического состава (появление терригенного материала, окремнение) и соответствует новому, третьему этапу развития фораминифер, для которого характерно присутствие наиболее высокоспециализированных планктонных форм датско-монтских отложений. IV зона — ячеистых глобигерин и хилогюмбелин — характеризуется широким распространением интервальных акаринин вида *Acarinina angulata* (White) и крупных *A. praecursoria* Moroz. Эволюция фораминифер шла в это время в сторону образования крупных многокамерных акаринин с зияющим пупком и килеватых *Globorotalia Cushman*, 1927 — форм, конвергентно сходных с *Globotruncana Cushman*, 1927. Ячеистые *Globigerina* в этой зоне вытесняют гладкостенных *Eoglobigerina*. Широкого распространения достигают *Chilogümbelina crinita* (Glaessner). Появляются многочисленные донные виды — *Pyramidina crassa* Brotz., *Gyroidinoides pontoni* Brotz., *Aragonia paleocenica* (Brotz.), *Cibicides burlingtonensis* Jennings, *Loxostomum applinae* (Plummer), *Anomalina alleni* Plummer и др., известные в палеоцене Швеции<sup>(8)</sup>, Польши<sup>(9)</sup>, Днепровско-Донецкой впадины<sup>(1)</sup>, Донбасса<sup>(2)</sup>, Северного Кавказа (эльбурганская свита) и Техаса<sup>(11)</sup>. Некоторые из видов (*Loxostomum applinae* (Plummer), *Anomalina alleni* Plummer и др.), являются, по-видимому, иммигрантами, так как они не имеют корней в подстилающих отложениях. V зона — аномалинид, роталиид и милиолид — отмечена сокращением количества планктонных фораминифер и увеличением числа бентосных видов и особей, что указывает на наступление регрессивной стадии датско-монтского бассейна. Присутствие в зоогеновых известняках р. Бельбек, соответствующих IV — V зонам Тарханкута, характерных для известняков г. Монса видов *Corbis* cf. *montensis* Cossm. и *Gryphaea* cf. *montensis* Cossm.\*\*\* свидетельствует в пользу правильности предположения О. К. Ланге и Г. Ф. Мирчинка<sup>(4)</sup> о синхроничности этих известняков с монтским ярусом Бельгии.

Изложенные выше данные позволяют сделать следующие выводы.

1. Датско-монтские отложения по фораминиферам и литологическим особенностям подразделяются на три крупные самостоятельные стратигра-

\* Стратотип в разрезе второй гряды Крымских гор (табл. 1).

\*\* По распространению характерных видов акаринин верхняя стратиграфическая единица датско-монтских отложений Крыма нами, вслед за Е. К. Щуцкой, сопоставляется с эльбурганской свитой Северного Кавказа.

\*\*\* Определения В. К. Василенко по сборам автора.

Ярусы	Подярусы	Зоны	Фораминиферы	Моллюски, морские ежи и другая фауна	Тарханкут	Юго-западный Крым, р. Бельбек, г. Бахчисарай	Центральный Крым, р. Индол	Восточный Крым, 6. Насыпкойская
Танетский		Acarinina conicotruncata (Subb.)	* Acarinina conicotruncata (Subb.)	Cucculaea incerta Desh., Gryphaea antiqua Schw., Cyp-rina morissi Sow., Cardita vol-gensis Barb., Turritella kamy-schinensis Netsch.	Мергели светло-серые песчанистые 80 м	Мергели голубо-вато-серые 12—15 м	?	Глины темно-серые и зеленовато-серые с линзами детритусовых известняков с Lithothamnium 6 м
Монтский		V зона — анома-линид, роталиид и милиолид	Chilogümbelina parva (Vass.), * Cibicides favorabilis Vass., Anomalina danica Brotz., Höglundina scalaris Franke	* Corbis cf. montensis Cossm., * Gryphaea cf. montensis Cossm., Gryphaea sp. ind., Cardium sp. ind., Protobrissus aff. tercensis (Cotteau)	Мергели светло-серые с желваками темно-серого крем-ня до 140 м	Известняк мелко-фораминиферовый желтоватый 5—8 м	Известняк мелко-фораминиферовый тонко-слоистый желтоватый с прослоями песча-стого мергеля 50—55 м	Частое переслаи-вание синевато-се-рых известняков и мергелей 60 м
		IV зона — яче-стых глобигерин и хилогюмбелин	* Acarinina praecursoria Mo-roz., † A. angulata (White), † Aragonia paleocenica (Brotz.), Chilogümbelina crinita (Gl.), † Pyramidina crassa Brotz., † Loxostomum applinae (Plumm.)	Echinocorys cf. pyrenaicus Seun.		Известняк орга-ногенно-детритусо-вый желтоватый 5—10 м	Известняк орга-ногенно-детритусовый желтоватый с темно-серыми кремнями 20 м	Света Лысой горы Чередование мер-гелей, известняков и редких прослоев песчаников 35—40 м
Датский	Верхний (Мичуринский)	III — зона мало-камерных акари-нин (Acarinina in-dolensis sp. n. — Globoconusa dau-bjergensis Bronn.)	Planorotalia compressa (Plumm.), † Globoconusa dau-bjergensis (Bronn.), * Acarinina indolensis sp. n.	Ancistocrania tuberculata (Nils), A. ignabergensis (Retz.), Hemiaster inkermanensis Lor., Protobrissus tercensis (Cotteau), Ech. sulcatus Goldf., Ech. py-renaicus Seun.	Мергели светло-серые до 100 м	Известняки мшанковые и кри-ноидные светло-се-рые до 30 м	Мергели светло-се-рые, песчанистые с прослоями глинистых и песчанистых извест-няков 15—18 м	Мергели серые пе-счанистые и глины с прослоями песчаников и линзами брекчиевид-ных известняков около 10 м
	Нижний (Уйалинский)	II — зона мелко-ячеистых глобиге-рин	† Globigerina (Globigerina) ex gr. pseudobulloides Plumm., † G. (G.) ex gr. trilocolinoides Plumm., G. (Eoglobigerina) pseudotriloba White	† Echinocorys obliquus Ravn, † Ech. sulcatus Goldf., † Her-coglossa danica (Schloth.)	Мергели и гли-нистые известняки светло-серые 40 м	Песчаник кварце-во-глауконитовый известковистый зе-леновато-серый 1—10 м	Мергели светло-се-рые песчанистые, сло-истые 6—7 м	Мергели серые, пе-счанистые, тонкосло-истые 7—8 м
		I зона — гладко-стенных глобиге-рин (эоглобигерин)	† Globigerina (Eoglobigerina) quadrata White, † G. (E.) tri-angulatis White, † G. (E.) pseudotriloba White, † G. (E.) eobulloides sp. n., Güm-belitria sp., Chilogümbelina sp		Мергели светло-серые 30—35 м		Мергели серые силь-но песчанистые с зер-нами глауконита 0,5 м	Песчанистые мерге-ли и мергелистые пе-счанники слоистые 13—15 м
Маастрихтский	Верхний	Bolivina incre-sata Reuss var. cras-sa Vass.	* Globotruncana plicata White, † Rugoglobigerina ordi-naria (Subb.), † Biglobigeri-nella sp., † Gümbelina striata (Ehrenb.) * Pseudotextularia varians Rzehak	* Belemnella arkhangelskyi Naid.	Известняки бе-лые мелоподобные, вверху мергели	Песчаники изве-стковистые светло-серые и мергели серые	Мергели песчани-стые светло-серые 27—30 м	Глины известкови-стые песчанистые 7 м Мергели песчанистые серые и темно-серые

Примечание. \* Руководящие виды, † виды впервые появившиеся, ‡ виды исчезнувшие.



рические единицы, каждая из которых соответствует особому этапу эволюции и содержит комплексы планктонных фораминифер, изменяющиеся от примитивных к более высокоспециализированным.

2. Две нижние единицы имеют ранг подъярусов и принадлежат датскому ярусу, а верхняя — монтскому, на что указывают находки характерных видов морских ежей и моллюсков и более резкая фаунистическая граница по фораминиферам между средней и верхней единицами, отмечаемая, помимо появления новых форм, развившихся на месте, также появлением видов, мигрировавших из других областей.

3. Стратиграфическая обособленность верхней единицы и наличие в ней характерных для палеоцена видов моллюсков позволяют параллелизовать ее с монтским ярусом Бельгии и доказывают самостоятельность этого яруса. Ниже приведены диагнозы характерных планктонных фораминифер датско-монтских отложений: двух новых подродов и двух новых видов.

Надсем. GLOBIGERINIDAE Carpenter, 1862, trans. Morozova, 1957

Сем. GLOBIGERINIDAE Carpenter, 1862

Род *Globigerina* d'Orbigny, 1826

Подрод *Eoglobigerina* subgen. n.

Типичный вид — *Globigerina* (*Eoglobigerina*) *eobulloides* sp. n. Крым, Тарханкут, датский ярус, нижний подъярус.

Раковинка трохонидная. Камеры субшарообразные. Стенка тонкая, гладкая. Устье небольшое, открывается в пупок или в околопупочную часть краевого шва. От представителей подрода *Globigerina* subgen. n. отличается тонкой и гладкой или неясно микроячейистой стенкой раковины и небольшими размерами устья. Сенон — датский ярус.

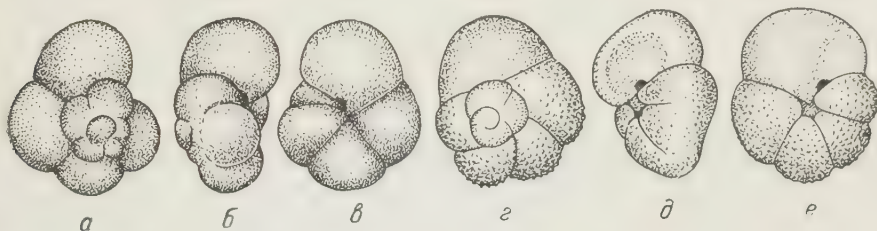


Рис. 1. а — в — *Globigerina* (*Eoglobigerina*) *eobulloides* sp. n., [голотип № 3508/1, 100×. Тарханкут, датский ярус, нижний подъярус, I зона; г — е — *Ascarinina* *indolensis* sp. n., голотип № 3508/2, 100×. Тарханкут, датский ярус, верхний подъярус. (Голотипы хранятся в музее Геологического института Академии наук СССР)

*Globigerina* (*Eoglobigerina*) *eobulloides* sp. n.

Раковина с низкой спиралью. В обороте 4—4½ камеры.  $D$  0,225 мм,  $H$  0,13 мм\* (рис. 1 а — в). От *Globigerina* (*Globigerina*) *bulloides* d'Orb. и *G. (G.) pseudobulloides* Plummer отличается маленьким устьем и гладкой или неотчетливо микроячейистой стенкой. Датский ярус, нижний подъярус.

Подрод *Globigerina* subgen. n.

Типичный вид — *Globigerina* *bulloides* d'Orbigny, 1926. Современные. Раковина трохонидная из субшарообразных камер, свободно расположенных. Устье большое, обычно на пупочной стороне, часто с губой. Стенка ячейистая. Датский ярус — ныне.

\*  $D$  — диаметр,  $H$  — высота.



Сем. GLOBOROTALIIDAE Cushman, 1927

Род *Acarinina* Subbotina, 1953

*Acarinina indolensis* sp. n.

Акаринина глобигериноподобная. Спиральная сторона слабо уплощена. В обороте 5 камер. Устье круглое пупочное.  $D$  0,235 мм,  $H$  0,17 мм (рис. 1  $z - e$ ). От *A. praecursoria* Morozova, 1957, и *A. schachdagica* (Chalilov), 1956, отличается меньшим числом камер в обороте, очень мелкой шиповатостью стенки и меньшими размерами раковины. Датский ярус, верхний подъярус.

Геологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
22 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. П. Василенко, Микрофауна СССР, сборн. 4, 1950. <sup>2</sup> В. П. Василенко, К. Н. Негадаев-Никонов, ДАН, 97, № 4 (1954). <sup>3</sup> Г. Ф. Вебер, В. С. Малышева, О. Ф. Найман, Изв. геол. ком., 31, № 1 (1912). <sup>4</sup> О. К. Ланге, Г. Ф. Мирчинк, Бюлл. МОИП, протоколы, 1909. <sup>5</sup> В. Г. Морозова, Сборн. Вопр. микропал., № 2 (1958). <sup>6</sup> М. В. Муратов, Тектоника и история развития Альпийской геосинклинальной области юга европейской части СССР и сопредельных стран, 1949. <sup>7</sup> Р. Вогпиманн, Denmark Eclogae Helv., 45, 2 (1952). <sup>8</sup> F. Brotzen, Sver. Geol. Unders., ser. C, № 493, Arsbok, 42, № 2 (1948). <sup>9</sup> F. Brotzen, K. Pozaryska, Acta Geol. Polon., 7, № 23 (1957). <sup>10</sup> J. Cuvillier, F. Dalbiez et al., Trans. 4 Inter. Petrol. Kongress, 1, 1955. <sup>11</sup> H. J. Plummer, Univ. Texas Bull., 2644 (1926).

С. В. НЕЧАЕВ

## К ВОПРОСУ О ГЕНЕЗИСЕ ДОЛОМИТОВ И ДОЛОМИТИЗИРОВАННЫХ ИЗВЕСТНЯКОВ ЮГО-ЗАПАДНОЙ ОКРАИНЫ ДОНБАССА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 3 X 1958)

В ряде рудных районов, сложенных мощными толщами палеозойских карбонатных пород, довольно часто развиты доломиты и доломитизированные известняки, генезис которых во многих случаях неясен. По этому вопросу имеются два основных мнения: 1) доломиты представляют образования первичные, седиментационные или седиментационно-диагенетические<sup>(8)</sup> и 2) доломиты представляют образования гидротермально-метасоматические, возникшие в результате доломитизации известняков магнийсодержащими гидротермальными растворами. В большинстве случаев в районах развития доломитизации известняков отсутствуют выходы изверженных пород, с которыми могла бы быть генетически связана доломитизация<sup>(1)</sup>.

На юго-западной окраине Донбасса доломиты и доломитизированные известняки известны давно, но генезис их окончательно еще не выяснен. Многие геологи считают доломитизацию процессом, связанным с седиментацией карбонатных толщ верхнего девона и нижнего карбона. В последнее время А. П. Скляр<sup>(6,7)</sup> была высказана новая точка зрения на генезис доломитизации в этом районе. Как известно, А. П. Скляр связывает ее с палеозойской гранитной интрузией, однако прорыв толщи  $D_3-C_1$  гранитами не подтвержден фактически и отвергается рядом исследователей<sup>(4,10)</sup> и др.). Тем не менее, богатый фактический материал, собранный А. П. Скляр<sup>(6)</sup>, имеет важное значение для выяснения генезиса доломитов и доломитизированных известняков юга Донбасса.

Доломитизация развита в полосе сопряжения Донбасса с Приазовским кристаллическим массивом, которая представляет собой сложное тектоническое сооружение с многочисленными герцинскими магматическими проявлениями. На особенностях стратиграфии района мы останавливаться не будем, поскольку они достаточно освещены<sup>(5-7)</sup>.

При рассмотрении геолого-структурного положения доломитизированных известняков и доломитов на юго-западной окраине Донбасса отчетливо выступает их пространственная связь с зонами тектонических нарушений и проявлениями герцинского магматизма. Весьма характерна отмеченная многими исследователями района строгая стратиграфическая приуроченность доломитизации к карбонатным фациям «белого» девона  $D_3^a$  и низам турнейского яруса — до зоны  $C_1^b$  включительно. Так, в районе с. Ново-Троицкого доломиты нижнего карбона развиты в непосредственной близости с мощными зонами тектонических нарушений и внедрившимися по ним изверженными породами. Восточнее, в районе с. Николаевки, доломитизация известняков толщи «белого» девона также связана с мощным тектоническим нарушением вдоль балки Антон-Тарама. Еще дальше на восток отмечены<sup>(7)</sup> полная доломитизация известняков до зоны  $C_1^b$  включительно в пределах Стыльского горста и снижение ее за пределами горста.

Повсеместно характер доломитизации пород данного района не может быть объяснен седиментационным процессом. Доломитизация здесь метасоматическая, чрезвычайно неравномерная, развивающаяся главным образом вдоль трещин (что отмечал еще А. П. Ротай<sup>(3)</sup>) в виде пятен, линз, неправильной формы гнезд и даже штоков, так что встречаются все переходы от почти неизмененных известняков к чистым доломитам. Правда, такого

рода доломитизация объясняется вообще как седиментационно-диагенетическая <sup>(8)</sup>, в частности как гидрохимически-метасоматическая, связанная с воздействием грунтовых вод после превращения известняков в горную породу <sup>(5)</sup>. Однако таким способом не может быть объяснена стратиграфическая приуроченность доломитов в данной геолого-структурной обстановке к строго определенным горизонтам. С грунтовыми водами возможно связать развитие седлообразных кристалликов доломита в порах и кавернах в карбонатных породах, но этот процесс по сравнению со сплошной доломитизацией имеет чрезвычайно незначительные масштабы.

Анализ фактов, наблюдавшихся многими геологами на протяжении большого времени, и личные наблюдения, основанные на материалах горных и буровых работ в этом районе, позволяют высказать мнение о генетической связи доломитизации с вполне определенным комплексом малых интрузий и считать доломиты образованиями гидротермально-метасоматическими. На генетическую связь доломитов с малыми интрузиями непосредственно в районе Ново-Троицкого указывает их теснейшая связь в пространстве, а также во времени. Возраст дайково-эффузивного комплекса пород на юге Донбасса, как известно, установлен лишь относительно <sup>(9)</sup>. Намечены два основных этапа этих проявлений: 1-й этап представлен излившейся и дайковой фациями основной магмы; во времени этот этап соответствует периоду между осадконакоплением «белого» и «бурого» девона ( $D^{a-b}$ ); 2-й этап представлен исключительно малыми интрузиями от среднего до кислого состава; проявления этого этапа растянуты во времени от верхнего девона до среднего карбона (свита  $C_2^5$ ).

Анализ взаимоотношений магматических проявлений внутри 2-го этапа показывает, что самыми ранними здесь были малые интрузии среднего и умеренно кислого состава с отклонением в химизме к ряду: сиенит — трахиандезиты, трахидациты, граносиенит-порфиры. Эти интрузии располагаются всегда выше проявлений 1-го этапа, но, как и доломитизированные породы, не выше зоны  $C_1^1b$ . Внедрение этого комплекса пород связано, по-видимому, с тектонической фазой, которой соответствует континентальный перерыв <sup>(6)</sup> в осадконакоплении между известняковой и доломитовой толщами турнэ. К генетическим признакам следует отнести и активное контактное воздействие этого комплекса малых интрузий на осадочно-эффузивную толщу верхнего девона, выразившееся в образовании эпидот-гранатовых (аномальный гранат ряда андрадит — гроссуляр) скарнов, а также серицитизации и силицификации пород в зонах контактов. По-видимому, с теми же малыми интрузиями следует связывать жилы кварца и карбонатов (кальцит, доломит, анкерит), несущие цинко-медно-свинцовую сульфидную минерализацию и проявления калиевого метасоматоза на некотором удалении от этих малых интрузий. И наконец, следует отметить факты, указывающие на прямую связь доломитов с малыми интрузиями. Именно доломитовая толща  $C_1^1a$  —  $C_1^1b$  подверглась вторичной минерализации — пиритизации, окварцеванию и частично флюоритизации. Н. З. Гребнем отмечены доломиты с содержанием  $MgO$  20% и более на контакте с «порфиритом» (трахиандезитом — С. Н.) в Ново-Троицком. В районе Стыльского горста А. П. Скляром описана доломитизация более высоких горизонтов известняков нижнего карбона ( $C_8$  —  $C$ ) в контакте с трещиной, в которую внедрились андезиты, причем доломитизация быстро затухает по направлению к вмещающим породам. Таким образом, доломитизация возможна и в связи с более поздними магматическими проявлениями, однако масштабы ее зависят, очевидно, от интенсивности магматических проявлений и активности магмы, обусловленной ее химизмом.

При рассмотрении генезиса гидротермально-метасоматических доломитов возникает вопрос о первоисточнике магния в растворах, вызвавших доломитизацию известняков. Считают <sup>(1)</sup>, что магний извлекался из различных силикатных горных пород, встречаемых на пути движения гидротер-



мальных растворов. В этом случае потенциальным источником магния служил 200-метровый покров верхнедевонских основных эффузивов, подстилающий отложения нижнего карбона, а активным фактором его извлечения и переноса — растворы, генетически связанные с внедрившимися в эти эффузивы малыми интрузиями  $\text{Ct}$ -граносиенит-порфиров и др. Чрезвычайная раздробленность пород в зоне сопряжения Донбасса с Приазовским массивом явилась благоприятным фактором для миграции по зонам трещиноватости гидротермальных растворов, извлечения магния из содержащих его верхнедевонских основных эффузивов и его отложения, как энергетически более выгодного катиона, вместо кальция в известняках. Вполне вероятно, что помимо раздробленных диабазов наиболее благоприятными для проникновения гидротермальных растворов и выноса магния были туфы также основного состава, на что может указывать пониженное содержание магния в них, наряду с повышенным содержанием калия (<sup>9</sup>) — элемента, обусловившего специфичность магмы комплекса малых интрузий, с которыми генетически связывается доломитизация. Освобождавшийся при доломитизации известняков кальций уходил с восходящими растворами и отлагался в трещинах в виде кальцитовых жил и гнезд, весьма обильных в верхних частях доломитовой толщи.

Механизм доломитизации, а также окварцевания известняков, может быть представлен в свете опытов О. П. Мчедлов-Петросяна (<sup>3</sup>), согласно которым  $\text{MgO}$  и  $\text{SiO}_2$  выщелачиваются из серпентинита и серпентина в значительных количествах после нагревания образцов породы, причем растворимость компонентов резко падает при температурах выше  $650\text{--}700^\circ$ . Таким образом, если в нашем случае вынос  $\text{MgO}$  при термальном воздействии малых интрузий  $\text{Ct}$  происходил лишь из серпентинизированной части магнезиальных силикатов, входящих в состав верхнедевонских основных эффузивов, то максимальная начальная температура процесса была не более  $700^\circ$ , что довольно хорошо согласуется с температурой кристаллизации скарных аномальных гранатов ряда андрадит — гроссуляр (ниже  $750^\circ$ ) (<sup>2</sup>). Опытным путем установлено (<sup>3</sup>), что период наибольшей подвижности ионов магния в решетке силикатов предшествует периоду повышенной подвижности кремнезема. По-видимому, это является причиной наблюдаемого отставания окварцевания от доломитизации в известняках — наличие своеобразного фронта  $\text{MgO}$ , за которым следует  $\text{SiO}_2$ . Таким способом можно объяснить приуроченность наиболее высококачественного доломита к верхней части доломитовой толщи, зоне  $\text{Ct}^{\text{Ib}}$ , в то время как ее низы — зона  $\text{Ct}^{\text{Ia}}$  — наиболее окварцованы.

Правильное решение вопроса о генезисе доломитизации на юге Донбасса может способствовать поисково-разведочным работам, ориентированным не только на флюсовое сырье, но и на рудные полезные ископаемые.

Рудопроявления полиметаллов здесь раньше не были известны. В настоящее же время, при глубоком бурении, на протяжении более 100 км вдоль зоны сочленения Донбасса с Приазовским кристаллическим массивом выявлен ряд жильных рудопоявлений цветных и редких металлов, а бурые железняки невыясненного происхождения (возможно, железные шляпы), тесно связанные с зонами тектонических нарушений в пределах доломитовой толщи, содержат их в повышенных количествах.

Поступило  
1 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. И. Князев, Сборн. Измененные околорудные породы и их поисковое значение, 1951. <sup>2</sup> В. Н. Лодочников, Главнейшие породообразующие минералы, 1947. <sup>3</sup> О. П. Мчедлов-Петросян, ДАН, 87, № 3 (1952). <sup>4</sup> Ю. М. Пущаровский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4 (1955). <sup>5</sup> А. П. Ротай, Геологические работы в Донецком бассейне летом 1928—1929 гг., 1931. <sup>6</sup> А. П. Скляр, ДАН, 78, № 5 (1951). <sup>7</sup> А. П. Скляр, ДАН, 91, № 3 (1953). <sup>8</sup> Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 6 (1958). <sup>9</sup> И. С. Усенко, Л. Г. Бернадська, Г. О. Макухина, Геол. сб., Київ. Держ. унів., № 5 (1954). <sup>10</sup> Ю. Б. Устиновский, Г. О. Макухина, Геол. журн. АН УРСР, 12, в. 1 (1952).



Г. И. ТЕОДОРОВИЧ, Л. П. ГРОЗДИЛОВА, Н. С. ЛЕБЕДЕВА и Р. О. ХАЧАТРЯН

К ПОДРАЗДЕЛЕНИЮ НИЖНЕГО ВИЗЕ И ПОГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ  
ВИЗЕ—ТУРНЕ ГОРНОЙ БАШКИРИИ ПО ФАУНЕ ФОРАМИНИФЕР

(Представлено академиком С. И. Мироновым 11 X 1958)

Вопрос о границе турне и визе не решен однозначно ни в Западной Европе, ни в СССР: одни авторы относят зону *Productus sublaevis* к визе, другие — к турне; в Бельгии раньше (?) выделялся даже особый «вольсортский ярус», к которому относились небольшие, преимущественно коралловые известняковые массивы, отвечающие стратиграфически (по новым данным) зоне *Productus sublaevis* и самым верхам достоверного турне — верхней части зоны *Spirifer konincki* <sup>(1)</sup>.

Летом 1957 г. Г. И. Теодорович и Р. О. Хачатрян собрали каменный материал для изучения фораминифер и небольшое количество макрофауны из нижнего визе и переходных слоев к турне по р. Усуйли (бассейн р. Зилим), на западном склоне Южного Урала. Фауна фораминифер этих отложений зимой 1957—1958 гг. была изучена Л. П. Гроздиловой и Н. С. Лебедевой.

На основании распределения микро- и макрофауны изученный разрез, преимущественно известняковый, подразделяется на три части, к которым добавляется еще четвертый комплекс, литологически отличный.

1. На левом берегу р. Усуйли изучен стратиграфический комплекс, представленный темно-серыми (прослоями — серыми) известняками, отвечающими, судя по фауне, слоям с *Productus (Plicatifera) sublaevis* Kon.; прослеженная мощность этих отложений 22 м. Среди брахиопод этих известняков В. Н. Крестовниковым определены: *Plicatifera humerosa* Sow. var. *lata* Jan., *Dictyoclostus* ex. gr. *semireticulatus* (Mart.), *Avonia aculeaticostata* Nal., *Productus* cf. *bristolensis* M.-W. var. *laticospitis* Nal., *Productus minimus* Dew., *Pustula pyxidiformis* Kon., *Chonetes* ex gr. *papilionacea* Phill., *Ch. comoides* Sow., *Orthotetes radialis* Phill. Здесь же встречены кораллы *Caninia* sp. ex gr. *C. spumosa* Gorsky (определение Т. А. Добролюбовой), *Caninia* sp., *Syringopora* sp.

В нижней части комплекса в сером известняке многочисленны членики криноидей, а местами содержатся темные кремнистые участки. В основании комплекса часты маломощные прослои черных силицитов. Ниже обнажения этих известняков располагается осыпь, скрывающая как непосредственно подстилающие отложения, так и нижележащие криноидные известняки достоверного турне.

По данным изучения фораминифер, а также брахиопод, собранных из верхней части разреза, рассматриваемый (1-й) комплекс имеет переходный характер от турне к визе, причем сообщество фораминифер здесь сравнительно бедное. К визейским видам относятся: первые представители фузулинид — *Eostaffella* sp. (несколько), *Endothyra legitima* Schlyk., *Palaeotextularia diversa* N. Tschern., *Tetraxis* aff. *immatura* Grozd. et Leb., *T. angusta* Viss., *T. dievi* Mal., *Valvulinella angulata* Brazhn., неясные гаглофрагмеллы и др. Турнейские виды 1-го комплекса представлены *Endothyra*

*inopinata* Schlyk., *End. persimilis* Mal., *End. cf. singularia* Mal., *End. obesa* Mal., *End. superba* Mal., *End. nebulosa* Mal., *Tournayella* ex gr. *moelleri* Mal. и др. В рассматриваемом комплексе многочисленны паратурамины.

Как можно видеть, сообщество фораминифер 1-го комплекса р. Усуйли близко к наблюдающемуся в луньевском горизонте, выделенном на Среднем Урале Н. П. Малаховой<sup>(2)</sup>. Данный комплекс р. Усуйли, как и луньевский горизонт, относится нами к переходным слоям турне — визе. По р. Усуйли в верхней, наибольшей по мощности, части рассматриваемого комплекса фауна фораминифер содержит больше визейских форм, чем в низах прослеженного разреза.

Список фораминифер, определенных из нижнего изученного комплекса р. Усуйли, таков: *Eostaffella* sp. (несколько), *Endothyra* cf. *similis* Raus. et Reitl., *End. ex gr. prisca* Raus. et Reitl., *End. legitima* Schlyk. msc., *End. exigua* Schlyk. msc., *End. aff. superba* Mal., *End. inopinata* Schlyk. msc., *End. cf. stricta* Schlyk. msc., *End. nebulosa* Mal., *End. aff. persimilis* Mal., *End. aff. tschikmanica* Mal., *End. aff. singularia* Mal., *End. obesa* Mal., *End. cf. pannusaeformis* Schlyk., *Haplophragmella* sp., *Palaeotextularia diversa* N. Tschern., *Pal. aff. brevisseptata* Lip., *Tournayella* ex gr. *moelleri* Mal., *Spiroplectammina* cf. *guttula* Mal., *Spir. cf. parva* N. Tschern., *Tetrataxis angusta* Viss., *T. dievi* Mal., *T. kiselicus* Mal., *T. aff. immatura* Grozd. et Leb., *T. submedia* Brazhn., *T. cf. media* Viss., *Valvulinella lata* Grozd. et Leb., *Valv. angulata* Brazhn., *Valv. cf. youngi* Brady, *Valv. pozhiensis* Grozd. et Leb., *Glomospira serенаe* Mal., *Brunsia pulchra* Mikh., *Bruns. aff. spirillinoides* Grozd. et Leb., *Hyperammina vulgaris* var. *minor* Raus., *Hyp. minima* Bir., *Parathurammina suleimanovi* Lip., *Par. cushmani* var. *minima* Antr. и некоторые другие.

2. На вершине левого склона р. Усуйли наблюдались глыбы светло-серого мелко- и среднезернистого кварцитовидного кварцевого песчаника и беловатого кварцитовидного алевролита, залегающие почти непосредственно выше известняков первого комплекса и представляющие более устойчивые к выветриванию породы, вероятно — сталингорского горизонта. Мощность этого комплекса установить не удалось, а в собранных образцах отсутствуют не только фораминиферы, но и остатки спор.

3. На правом берегу р. Усуйли, стратиграфически выше, залегают известняки серые и темно-серые с отдельными прослоями темно-серых, почти черных, известняков и коричневатых-серых доломитовых известняков, характеризующиеся наличием *Lithostrotion*, *Syringopora*, хонетесов (*Chonetes* ex gr. *rapilionacea* Phill.), отдельных крупных продуктид (*Gigantoproductus mirus* (Frcks.)) и фораминифер яснополянского подъяруса. Мощность этих отложений не менее 12 м; они отвечают, по-видимому, тульскому горизонту Подмосковского бассейна.

Отложения яснополянского подъяруса содержат здесь хотя и менее богатый комплекс фораминифер, чем стратиграфически выше лежащие, но достаточно разнообразный. Этот комплекс фораминифер близок к соответствующему комплексу фораминифер тульского горизонта Подмосковского бассейна.

Список фораминифер, определенный из этих известняков, следующий (приводится в сокращенном виде): *Parastaffella* ex gr. *struvei* (Moell.), *Par. sublimis* Schlyk., *Eostaffella mediocris* Viss., *Eost. mediocris* var. *ovalis* Viss., *Eost. prisca* Raus., *Eost. mosquensis* Viss., *Eost. proikensis* Raus., *Endothyra* ex gr. *globulus* Eichw., *End. crassa* Brady, *End. crassa* var. *compressa* Raus., *End. omphalota* var. *minima* Raus. et Reitl., *End. similis* var. *magna* Raus., *End. explicata* Gan., *End. posneri* Gan., *Archaeodiscus krestovnikovi* Raus., *Arch. karreri* Brady, *Ar. convexus* Grozd. et Leb., *Ar. aff. spirillinoides* Raus., *Tetrataxis media* Viss., *Brunsia* ex gr. *pulchra* Mikh., *Lituotubella glomospiroides* var. *magna* Raus., *Haplophragmella* aff. *fallax* Raus.

4. Стратиграфически выше описанного комплекса и до основания светло-серых, преимущественно доломитовых, пород визе залегают серые и темно-серые с коричневатым оттенком известняки (в верхней части с прослоями светло-серых доломитовых известняков и желтовато-серых известковистых доломитов), характеризующиеся фауной гигантопродуктосов, литостроционов, синрингопор и фораминифер. Мощность этих известняков около 25 м. В них найдены *Gigantopoductus striato-sulcatus* (Schwetz.), *Gig. irregularis* (Jan.), *Dictyoclostus* ex gr. *semireticulatus* (Mart.), *Striatifera striata* (Fisch.), *Chonetes* ex gr. *papilionacea* Phill. (определения В. Н. Крестовникова). Богатая и разнообразная фауна фораминифер указывает на принадлежность вмещающих ее пород к окскому подъярсу, именно к нижней его части. Здесь встречены *Lituotubella glomospiroides* Raus., *Endothyra pannusaeformis* Schlyk., *End. samarica* Raus., многочисленные параштаффеллы, *Forschia mikhailovi* Dain, крупные архедискусы группы *Ar. moelleri* Raus., *Samarina* sp., кривостомы, климакаммины и др. Фауна фораминифер очень богатая, что особенно характерно для алексинского горизонта. Отличительной особенностью этого горизонта р. Усуйли является отсутствие водорослей *Calcifolium okense* Schwetz. et Bir., характерных для большинства других районов. Впрочем нами, а также некоторыми исследователями (<sup>6</sup>) для разрезов горной Башкирии (пр. Белой, Сиказы, Зилима) отмечено развитие этой водоросли только в слоях, соответствующих михайловскому и веневскому горизонтам Подмосковного бассейна (в которых она особенно обильна в разрезе Подмосковного бассейна).

Список фораминифер, определенных из описываемого комплекса р. Усуйли, таков (приводится в сокращенном виде): *Parastaffella struvei* (Moell.), *Par. concinna* Schlyk., *Par. sublimis* Schlyk., *Eostaffella prisca* var. *settella* Gan., *Eost. prisca* var. *ovoidea* Raus., *Eost. mediocris* Viss., *Eost. mediocris* var. *ovalis* Viss., *Eost. proikensis* Raus., *Eost. accepta* Gan., *Eost. mosquensis* Viss., *Eost. mosquensis* var. *sublata* Gan., *Eost. constricta* Gan., *Eost. cf. ikensis* Viss., *Millerella tantilla* Gan., *Mil. pressula* Gan., *Endothyra globulus* (Eichw.), *End. antoninae* Grozd. et Leb., *End. ischimica* Raus., *End. incostans* Grozd. et Leb., *End. crassa* Brady, *End. crassa* var. *compressa* Raus. et Reitl., *End. samarica* Raus., *End. omphalota* var. *infrequentis* Schlyk., *End. similis* Raus. et Bel., *End. similis* var. *magna* Raus., *End. similis* var. *amplis* Schlyk., *End. similis* var. *lenociniosa* Schlyk., *End. wjasmensis* Gan., *End. prisca* Raus. et Reitl., *End. devexa* Raus., *End. glomerata* Schlyk., *End. tatianae* Gan., *Gribovospira* sp. n., *Samarina minuscularia* Gan., *Lituotubella glomospiroides* Raus., *Lit. cf. glomospiroides* var. *magna* Raus., *Haplophragma* cf. *fallax* Raus., *Hapl. cf. tetraloculi* Raus., *Palaeotextularia consobrina* Lip., *Pal. bella* Lip., *Climacammina* aff. *prisca* Lip., *Cribovostomum bradyi* Moell., *Mikhailovella gracilis* (Raus.), *Tetrataxis* aff. *media* Viss., *Archaediscus krestovnikovi* Raus., *Ar. convexus* Grozd. et Leb., *Ar. moelleri* Raus., *Ar. moelleri* var. *gigas* Raus., *Ar. karreri* Brady, *Ar. embolicus* Schlyk., *Ar. grandiculus* Schlyk., *Ar. cf. mellitus* Schlyk., *Ar. magnus* Schlyk., *Ar. spirillinoides* Raus., *Propermodiscus* sp., *Forschia mikhailovi* Dain., *F. aff. prisca* Mikh., *Brunsia pulchra* Mikh.

В ы в о д ы: 1. Для горной Башкирии установлены, на основе изучения фораминифер и отчасти макрофауны, аналоги алексинского и тульского горизонтов Подмосковного бассейна, а также, по-видимому, сталингорского горизонта.

2. На Южном Урале установлен горизонт, обладающий смешанным турнейско-визейским комплексом фораминифер и отвечающий слоям с *Productus sublaevis* Kon.

3. В изученных разрезах представлена в основном верхняя визейская часть так называемого луньевского горизонта, ранее выделенного на Среднем и Северном Урале. Она отличается от полных разрезов горизонта, установленного Н. П. Малаховой, видовым однообразием и бедностью Tour-



payella, а также меньшим содержанием других турнейских форм и большим количеством визейских видов. Нижняя часть луньевского горизонта Среднего Урала, возможно, относится к верхам турне.

Институт нефти  
Академии наук СССР

Поступило  
11 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. Жинью, Стратиграфическая геология, ИЛ, 1952. <sup>2</sup> Н. П. Малахова, Тр. Горно-геол. инст. Уральск. фил. АН СССР, в. 24, Сборн. по стратиграфии, № 3, Изд. АН СССР, 1956. <sup>3</sup> Д. В. Наливкин, Матер. ВСЕГЕИ, Палеонтология и стратиграфия. Сборн. 5, 1948. <sup>4</sup> А. Петренко, Л. Кипарисова, Бюлл. МОИП, отд. геол., 15, в. 6 (1937). <sup>5</sup> М. С. Швецов, Тр. Геол.-разв. инст., 12 (1938). <sup>6</sup> О. Л. Эйно, ДАН, 103, № 4 (1955). <sup>7</sup> E. Dupont, Calcaire carbonifère, Musée royal d'histoire naturelle de Belgique, Service de la carte géologique du royaume, Explication de la feuille du Natoye, Bruxelles, 1883.



И. Н. ТИХВИНСКИЙ

# К ВОПРОСУ О ВОЗРАСТЕ СОЛИКАМСКОЙ СВИТЫ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 28 VI 1958)

Начало дискуссии по вопросу о возрасте соликамской свиты относится к 80-м годам прошлого столетия, когда А. А. Краснопольский<sup>(2)</sup>, в противовес существовавшим до этого взглядам<sup>(10, 11)</sup> о пермо-карбонном воз-

расте ее, включил «песчано-мергельную толщу» Р<sub>1</sub> а (ныне соликамская свита) в состав пермской системы.

Исследователи, занимавшиеся изучением кунгурских отложений в последующем, присоединялись то к первоначальной точке зрения<sup>(3, 9, 1)</sup>, то к точке зрения Краснопольского<sup>(5, 4, 7)</sup>. Но и до сих пор ни тот, ни другой взгляд не получили всеобщего признания<sup>(6)</sup>.

По существу, предметом дискуссии является вопрос о соотношении соликамских образований с подстилающими: ложатся ли соликамские образования с размывом или же в приграничной зоне тех и других происходит фациальное переплетение.

Автору настоящей статьи в последние годы довелось принять участие в обработке новейших материалов структурного бурения, полученных для востока Татарии, где нижнепермские отложения и значительные по мощности перекрывающие их слои верхнепермских образований проходились скважинами с полным отбором керна.

Результаты этой обработки позволяют прийти к выводу о необходимости отнести соликамскую свиту к верхнему отделу пермской системы.

В качестве одного из доказательств может быть рассмотрен пример, касающийся территории крайнего юго-востока Татарии.

Размытую поверхность карбонатных пород стерлитамакского горизонта на востоке Татарии перекрывает глинисто-доломитово-сульфатная толща артинского яруса, выклини-

вающаяся вследствие трансгрессивного налегания к западу. Выше (рис. 1) залегает глинисто-сульфатно-доломитовая толща филипповского горизонта, мощностью около 40 м. Над ней находится галогенная толща кунгурского яруса, мощностью в несколько десятков метров, в которой удается выделить семь чередующихся сульфатных и глинисто-доломитовых пачек. Последние условно синхронизируются с семью пачками

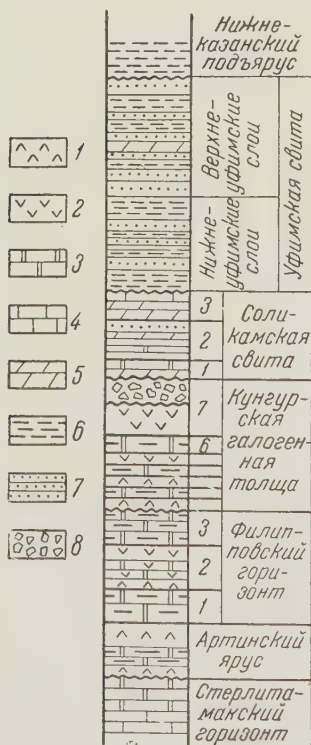


Рис. 1. Сводный разрез соликамских, а также подстилающих и перекрывающих пермских отложений, развитых на юго-востоке Татарии. 1 — ангидриды, 2 — гипсы, 3 — доломиты, 4 — известняки, 5 — мергели, 6 — глины, 7 — песчаники, 8 — брекчии

галоге́нной толщи кунгурского яруса Пермского Прикамья. Поверхность кунгурской галоге́нной толщи по всему востоку Татарии размыта. Местами она, в частности на крайнем юго-востоке Татарии, плащеобразно перекрыта мощной (до 20 м и более) толщей элюво-делювиальных брекчий, состоящих из крупных обломков кунгурских гипсов и доломитов. На размытую поверхность кунгурских отложений (а там, где она есть, на поверхность брекчиевой толщи) трансгрессивно, с угловым несогласием налегают образования соликамской свиты.

На крайнем юго-востоке Татарии (рис. 2) соликамские отложения, выклиниваясь к западу, прислоняются к неровностям рельефа толщи элюво-делювиальных брекчий. В кровле их здесь отмечается незначительный размыв, севернее обычно не наблюдаемый. Наоборот, в более северных районах, в частности на северо-востоке Татарии, имеет место фациальное переплетение пород соликамского и уфимского типов.

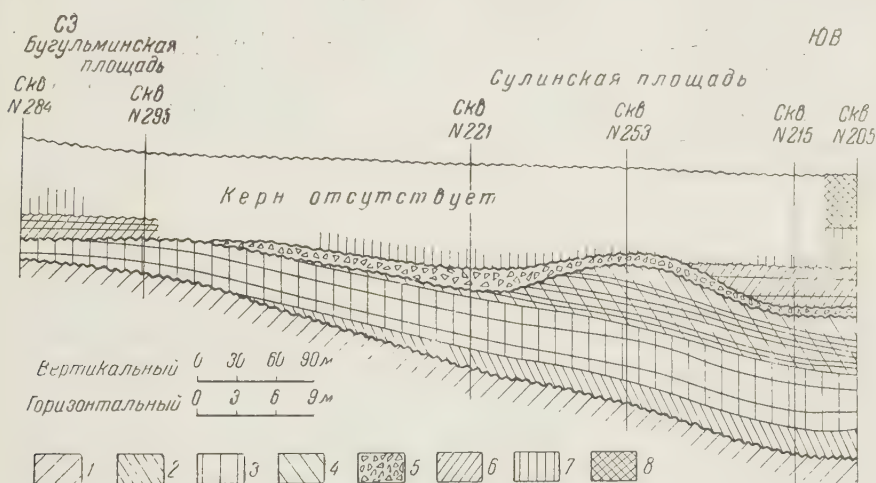


Рис. 2. Геологический профиль от скв. № 205 Сулинской площади до скв. № 284 Бугульминской площади. 1 — стерлитамакские отложения, 2 — артинские отложения, 3 — филипповские отложения, 4 — кунгурская галоге́нная толща, 5 — элюво-делювиальные брекчий, 6 — соликамские отложения, 7 — нижнеуфимские отложения, 8 — верхнеуфимские отложения

В разрезах соликамской свиты на крайнем юго-востоке Татарии довольно четко выделяются три пачки: нижняя — как правило, глинисто-доломитовая, мощностью около 5 м; средняя — обычно карбонатно-глинисто-песчаниковая, 8 — 10 м; верхняя — глинисто-известняковая, 5 — 8 м. К западу количество обломочного материала в них увеличивается. Аналогичным образом можно расчленить и другие разрезы свиты, пройденные на крайнем востоке Татарии. Однако к западу в связи с трансгрессивным налеганием соликамских образований на подстилающие отложения стратиграфическая полнота первых (за счет нижних пачек) уменьшается.

Сопоставление разрезов соликамской свиты востока Татарии с разрезами, изученными Н. Н. Форшем<sup>(8)</sup> в Центральной Башкирии, позволяет предполагать синхроничность нижней, средней и верхней пачек этой свиты востока Татарии, соответственно первой, второй и третьей пачкам стратиграфической схемы Форша.

Размыв в подошве соликамской свиты на востоке Татарии не ограничивается верхними слоями галоге́нной толщи кунгурского яруса. Выясняется, что соликамские образования по направлению на запад ложатся здесь на размытую поверхность все более и более древних пачек вначале кунгурской галоге́нной толщи, затем филипповского горизонта и, наконец, на размытую, а местами закарстованную, поверхность стерлитамакского горизонта.

Приведенные выше факты о размыве и угловом несогласии в подошве соликамской свиты на востоке Татарии, а также данные об отсутствии регионального перерыва в ее кровле и о наличии здесь фациального переплетения пород соликамского и уфимского типов заставляют присоединиться к мнению о верхнепермском возрасте рассматриваемой свиты. Вместе с тем, нарастает уверенность в необходимости объединения соликамской и уфимской свит в составе одного яруса.

Поступило  
25 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. П. Герасимов, Е. И. Тихвинская, Зап. Всерос. минерал. общ., 43, № 2 (1934). <sup>2</sup> А. А. Краснопольский, Изв. Геол. ком., 6 (1887). <sup>3</sup> П. И. Кротов, Тр. Геол. ком., 6 (1888). <sup>4</sup> Е. Н. Ларионова, П. А. Софроничий, Сов. геол., № 3 (1939). <sup>5</sup> А. В. Нечаев, Тр. Общ. естествоиспыт. при Казанск. унив., 27, № 4 (1894). <sup>6</sup> Решения Пермской конференции, 1950. <sup>7</sup> Д. А. Степанов, Тр. ВНИГРИ, нов. сер., в. 54 (1951). <sup>8</sup> Н. Н. Форш, Тр. ВНИГРИ, нов. сер., в. 92 (1955). <sup>9</sup> А. А. Чернов, Ежегодн. по геол. и минерал. России, 10, № 3 (1908). <sup>10</sup> Ф. Н. Чернышев, Изв. Геол. ком., 5 (1886). <sup>11</sup> А. А. Штукенберг, Изв. Геол. ком., 5 (1886).



П. В. ФЕДОРОВ

## О КОЛЕБАНИЯХ УРОВНЯ ЧЕРНОГО МОРЯ В ПОСЛЕЛЕДНИКОВОЕ ВРЕМЯ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 30 IX 1958)

Колебания уровня Черного моря в послеледниковое время были синхронны и однозначны колебаниям уровня Мирового океана.

Трансгрессивная фаза, отвечающая высокому стоянию уровня океана в суббореальное (ксеротермическое) время и именуемая в Средиземном море — ниццкой, на берегах Западной Европы — фландрской, в Балтийском море — литориновой, на берегах Черного моря отмечалась лишь немногими исследователями (<sup>2, 3</sup>).

Обрывки низкой морской террасы и скопления ракуши выше пляжа обычно рассматривались как чисто современные образования (<sup>1</sup>).

Специальное изучение морских террас Черного моря, проводившееся нами в 1955 г., дало возможность выделить и самую молодую террасу высотой 3 — 5 м, отложения которой содержат фауну моллюсков более солонолюбивых, чем современная фауна этого моря (<sup>4</sup>). Молодая терраса, названная новочерноморской, рассматривалась как следы дальнейшего (максимального) развития древнечерноморской трансгрессии Черного моря, сменившей регрессию новозвксинского времени (<sup>1</sup>).

Остатки фундаментов зданий и стен древнегреческих колоний Ольвии, Херсонеса, Пантикапея, Фанагории, Диоскурии и др., расположенные на 1 — 2 м ниже современного уровня моря, позволили говорить о фазе регрессии в эпоху существования этих поселений, именовав ее фанагорийской.

Наблюдения, проводившиеся нами в 1957 и 1958 гг. совместно с А. Р. Гептнером на Таманском, Керченском полуостровах и Кавказском побережье Черного моря, дополнили прежние материалы: они позволяют уточнить наши представления о последних страницах геологической истории Черного моря.

Низкая морская терраса наблюдается восточнее Одессы (у устья Березанского лимана), на южном берегу Крыма восточнее Аю-Дага (Партенит, Кучук-Узень, Туак, Чабан-Кале и т. д.). Терраса сложена песком с ракушей и галечником. Высота террасы (как и современного пляжа) зависит от высоты прилива в данном участке берега. На берегах, где современный штормовой вал достигает высоты 2 — 2,5 м, терраса имеет высоту до 5 м. На участках берега, блокированных мысами или барами, ее высота не превышает 3 м. Очень хорошо выражена эта терраса на северном (Азовском) берегу Керченского полуострова, восточнее мыса Казантип, у сел. Песочного. Здесь она сложена слоистыми и косослоистыми прибрежными песками и ракушей видимой мощностью 4 — 5 м. В самых верхах развиты морские слоистые желтые пески с раковинами *Cardium edule* L., *Venus gallina* L. и др., мощностью 0,6 — 0,8 м.

Ниже залегают темно-бурые глинистые пески с 2—3 прослоями комковатых суглинков, содержащих *Helix*. Общая мощность этих наземных образований около 0,5 м. Под ними лежат слоистые и косослоистые желтые



морские пески с обильной фауной *Cardium edule* L., *Venus gallina* L., *Mytilus galloprovincialis* Lam. и редкими *Nassa*. К низам они становятся грубее, обогащаясь гравием. Кровля этих песков имеет высоту около 4 м над уровнем моря, а их видимая мощность достигает 3 м.

Из приведенного разреза следует, что в накоплении новочерноморских отложений был перерыв (темно-бурые глинистые осадки с *Helix*), после которого имело место последующее кратковременное повышение уровня моря.

На кавказском побережье новочерноморская терраса развита повсеместно. Она известна между Анапой и Новороссийском, где обычно является абразионной. Особенно широко терраса развита юго-восточнее Хосты, примыкая здесь к крутому абразионному уступу, выработанному в карангатской террасе. В приустьевых участках новочерноморская терраса переходит в 1-ю речную террасу всех рек Западного Кавказа. Терраса сложена

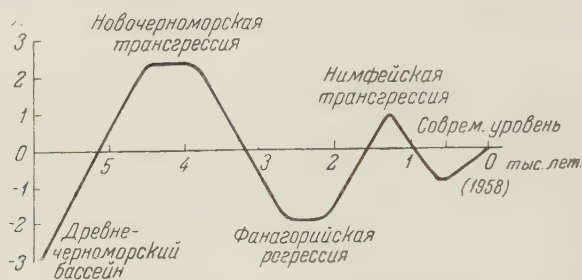


Рис. 1. Схематическая кривая колебаний уровня Черного моря в последледниковое время

галькой, песком с редкой ракушкой — *Pecten*, *Ostrea*; сверху обычно развиты делювиально-пролювиальные суглинки шлейфа конусов выноса. Высота террасы на Кавказе 4,5—5 м. Весьма существенно, что новочерноморская терраса между Анапой и Новороссийском (Мысхако, Озерейка, Утриш и др.) срезает дислоцированные пласты флиша на высоте 5 м, а ее галечниковые отложения содержат фауну *Pecten* и *Ostrea*. Это совершенно определенно указывает на то, что образование террасы, учитывая высоту всплеска волн при штормах, происходило при уровне моря, превышавшем современный на 2—2,5 м.

Новочерноморская трансгрессия, как это уже отмечалось нами <sup>(4)</sup>, сменилась фанагорийской регрессией, при которой уровень моря стоял на 2—3 м ниже современного.

Дальнейшие события можно установить из рассмотрения обнажения на восточном берегу Керченского полуострова в 1 км южнее сел. Героевского (Эльтиген). Здесь в разрезе широкой террасы высотой 1,5—2 м, занятой южной частью сел. Героевского, в основании обнажаются желто-серые неслоистые суглинки с раковинами наземных моллюсков *Helix*, черепками глиняной посуды (амфоры, пифосы и т.д.). Местами видны остатки фундаментов зданий и стен, размываемые в настоящее время морем. Указанные остатки наблюдаются и в зоне прибоя, где размываются суглинки. Эти культурные слои античного времени, принадлежащие древнегреческой колонии Боспорского царства — Нимфею (V в. до н. э. — первые века н. э.), относятся к эпохе фанагорийской регрессии. Сверху они перекрыты слоистыми желтыми песками с *Cardium edule* L. мощностью до 0,3 м. Пески эти, перекрывающие культурные слои на высоте 2 м над современным уровнем моря, отвечают недавней небольшой трансгрессии Черного моря, произошедшей после фанагорийской регрессии. Аналогичная картина наблюдается в юго-восточной части Кавказского побережья у Чаквы, где к галечниковым отложениям новочерноморской террасы прислонены суглинки с растительными остатками, перекрытые в свою очередь песчано-галечниковыми осадками более молодой (низкой) террасы. Последним отвечают, вероятно, пески

с *Cardium edule* L., покрывающие днища Витязевского и Кизилташского лиманов.

Таким образом, в конце новозвксинского времени уровень Черного моря начал повышаться. В первый этап этой послеледниковой трансгрессии и осолонения моря, названный А. Д. Архангельским и Н. М. Страховым (1) древнечерноморским, Черное море представляло собой водоем, уровень которого стоял ниже современного. Оно было заселено реликтами каспийской фауны и вытесняющими ее представителями средиземноморской фауны.

Дальнейшее развитие трансгрессии привело к повышению уровня моря на 2—2,5 м выше современного и к превращению его в водоем, в котором обитала фауна несколько более солоноводная, чем фауна современного Черного моря. Эта трансгрессивная фаза в истории моря была выделена нами под названием новочерноморской (4). Новочерноморская терраса отвечает ниццкой террасе Средиземного моря и фландрской террасе Западной Европы. Вероятно, она синхронна также литориновой террасе Балтийского моря.

Новочерноморская (ниццкая) трансгрессия связана с повышением уровня мирового океана в результате таяния ледников в суббореальное время.

Последующая, фанагорийская, регрессия сменилась, как то следует из вышеизложенного, новой трансгрессией, вероятно весьма кратковременной, уровень которой был приблизительно на 1 м выше современного уровня Черного моря. Эту наиболее юную трансгрессию Черного моря, перекрывающую остатки городища Нимфей, мы предлагаем именовать нимфейской.

Ход колебаний уровня Черного моря за рассматриваемый отрезок времени можно иллюстрировать прилагаемой схемой (рис. 1).

Геологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
24 IX 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Д. Архангельский, Н. М. Страхов, Геологическое строение и история развития Черного моря, Изд. АН СССР, 1938. <sup>2</sup> В. И. Громов, Тр. ИГи АН СССР, геол. сер., в. 64 (1948). <sup>3</sup> Е. В. Шанцер, Тр. сов. секц. Асс. изуч. четвертичн. периода Европы, 4 (1939). <sup>4</sup> П. В. Федоров, ДАН, 110, № 5 (1956).

Н. В. ПАРИН

# О СХОДСТВЕ В ГЕОГРАФИЧЕСКОМ РАСПРОСТРАНЕНИИ САРДИН И СУБТРОПИЧЕСКИХ ЛЕТУЧИХ РЫБ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 20 X 1958)

При изучении географического распространения летучих рыб (сем. Echoetidae) мы обратили внимание на большое сходство в ареалах летучей рыбы *Cypselurus pinnatibarbatus* и субтропических сардин (*Sardina pilchardus*, *Sardinops sagax*). Все эти рыбы, будучи пелагическими, относятся, однако, к неритической фауне и встречаются обычно в прибрежных водах.

Ареалы различных форм сардин приведены на рис. 1 (по А. Н. Световидову <sup>(1)</sup>). В северной половине Атлантического океана, у берегов западной Европы обитает *Sardina pilchardus pilchardus*, а в водах северо-западной

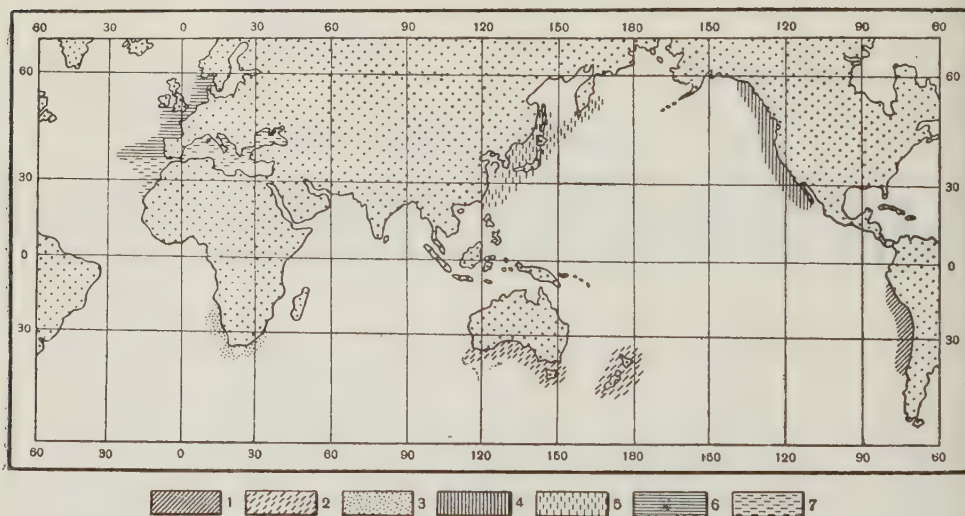


Рис. 1. Распространение подвидов сардин *Sardinops sagax* и *Sardina pilchardus*: 1 — *S. sagax sagax*, 2 — *S. sagax neopilchardus*, 3 — *S. sagax ocellata*, 4 — *S. sagax caerulea*, 5 — *S. sagax melanosticta*, 6 — *S. pilchardus pilchardus*, 7 — *S. pilchardus sardina*

Африки, в Средиземном и изредка в Черном морях встречается близкий подвид *S. pilchardus sardina*. В южной части Атлантического, в Индийском и Тихом океанах субтропические сардины представлены различными подвидами *Sardinops sagax* (*S. sagax ocellata* — берега южной Африки, *S. sagax neopilchardus* — воды южной Австралии и Новой Зеландии, *S. sagax sagax* — тихоокеанское побережье Южной Америки, *S. sagax melanosticta* — берега юго-восточной Азии, *S. sagax caerulea* — тихоокеанское побережье Северной Америки). Таким образом, распределение субтропических форм сардин дает хорошие примеры биполярного <sup>(4)</sup> и, в Тихом океане, амфиципического <sup>(2)</sup> распространения. Как указывает А. Н. Световидов <sup>(1)</sup>,



субтропические сардины произошли от близкого тропического рода *Sardinella*, причем род *Sardina* сформировался в северном, а род *Sardinops* — в южном полушарии и лишь впоследствии мигрировал в северные субтропики Тихого океана.

Как известно, летучие рыбы широко распространены в теплых водах всех океанов. Они особенно обычны при температуре  $23-29^{\circ}$  и служат типичными представителями ихтиофауны тропических морей. Однако, как отмечено Бруном<sup>(5)</sup>, группа видов, обитающая близ южной и северной границ ареала этого семейства, приспособилась к значительно более умеренным температурам, являясь характерной для субтропических вод. К таким видам относится и *Cypselurus pinnatibarbatus*.

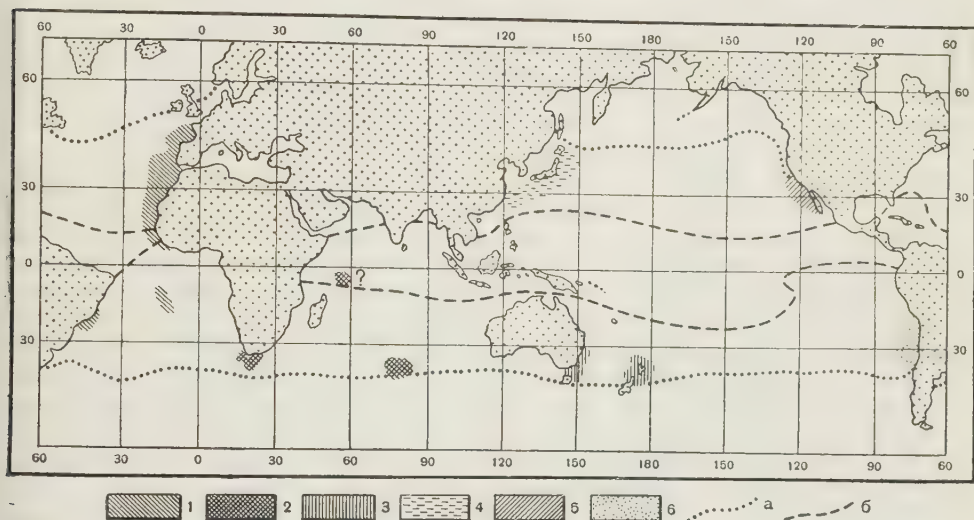


Рис. 2. Распространение подвидов *Cypselurus pinnatibarbatus*: 1 — *C. pinnatibarbatus pinnatibarbatus*, 2 — *C. pinnatibarbatus altipennis*, 3 — *C. pinnatibarbatus melanocercus*, 4 — *C. pinnatibarbatus japonicus*, 5 — *C. pinnatibarbatus californicus*, 6 — *C. pinnatibarbatus* subsp.; а — средняя летняя изотерма  $15^{\circ}$ , б — средняя зимняя изотерма  $25^{\circ}$

Эта летучая рыба, как и сардины, представлена в различных районах мирового океана рядом близких форм, значительная часть которых рассматривается многими авторами<sup>(3, 7, 8, 12)</sup> в качестве самостоятельных видов. Изучение доступного нам материала (сборы экспедиционного судна Института океанологии АН СССР «Витязь» из вод Японии и Новой Зеландии, музейные экземпляры коллекции Зоологического института АН СССР), а также литературных данных<sup>(1, 3, 5-8, 12)</sup> показывает, что различия между существующими формами имеют скорее подвидовое значение.

Данные по распространению различных подвидов *C. pinnatibarbatus* приведены на рис. 2, на котором обозначены также поверхностные изотермы  $15^{\circ}$  для наиболее теплого и  $25^{\circ}$  для наиболее холодного месяца<sup>(9)</sup>. В водах Атлантического океана, прилегающих к берегам юго-западной Европы и северной Африки, распространен подвид *C. pinnatibarbatus pinnatibarbatus* (Bennett); вероятно, эта же форма обитает и в южной Атлантике (прибрежные воды южной Бразилии, о-ва Св. Елены и Вознесения). Этот подвид отмечен при температуре  $16,5-23^{\circ}$ <sup>(5)</sup>. Другой подвид, *C. pinnatibarbatus altipennis* (Cuv. Val), описанный из вод Индийского океана без точного указания места<sup>(6)</sup>, найден у мыса Доброй Надежды<sup>(5)</sup> и в водах о-вов Сен-Поль и Амстердам (при температуре  $16,6^{\circ}$ )<sup>(3)</sup>. Судя по описанию, этот же подвид описан под именем *Ex. solandri*<sup>(6)</sup>, хотя место поимки типового экземпляра — Сейшельские острова — вызывает сомнения. Подвид *C. pinnatibarbatus melanocercus* (Ogilby) населяет воды Австралии и Новой Зеландии<sup>(7)</sup>. Несколько рыб, относящихся к этому подвиду, было добыто



экспедицией на «Витязе» к северу от пролива Кука при температуре 18,5°. У берегов Чили и Перу встречается еще одна форма (<sup>8,12</sup>), пока еще не имеющая подвидового названия, но хорошо отличающаяся от северо-американского *S. pinnatibarbus californicus* (Cooper) (побережье Калифорнии) (<sup>8</sup>). Наконец, в субтропических водах Японии (от Кюсю до Хоккайдо) и Китая обитает *S. pinnatibarbus japonicus* (Franz), ловившийся нами восточнее и юго-восточнее Хонсю при температуре 19,1—25,5°. У южных берегов Японии этот вид даже служит объектом промысла (<sup>1</sup>).

Как и субтропические сардины, *S. pinnatibarbus* несомненно имеет тропическое происхождение (более 90% видов рода *Cypselurus* обитают в тропических водах), но обособился от близких форм настолько, что вполне обоснованно выделяется в особый подрод *Cheilopogon* (<sup>8</sup>). Трудно указать, где возник этот вид, хотя в пользу южного происхождения говорит, пожалуй, то, что в южном полушарии *S. pinnatibarbus* встречается практически во всех районах с подходящими условиями среды, тогда как в северном полушарии он отсутствует в атлантических водах Северной Америки (как и сардины) и в Средиземном море.

Разобщенные ареалы подвидов *S. pinnatibarbus* характеризуются, подобно ареалам субтропических сардин, биполярностью, а в Тихом океане и амфипацифичностью. Эта летучая рыба является, однако, обитателем несколько более нагретых вод, и ареалы ее подвидов совпадают, особенно в северном полушарии, с наиболее тепловодными частями ареалов сардины. Как видно из рассмотрения рис. 2, области распространения различных подвидов *S. pinnatibarbus* хорошо укладываются в пределах районов, ограниченных поверхностными изотермами 15° для лета и 25° для зимы. Наиболее близко средние зимние изотермы 25° южного и северного полушарий сходятся у берегов западной Африки, что, по-видимому, допускает связь в некоторые периоды однотипных вод и объясняет наличие в Атлантическом океане лишь одного подвида.

Таким образом, в распространении подвидов сардин и летучей рыбы *S. pinnatibarbus* наблюдается довольно близкое совпадение, что, по нашему мнению, говорит о сходных путях расселения этих весьма далеких в систематическом отношении рыб. Возможно, что такой тип распространения имеет место и для других видов. В этом отношении интересно, что наряду с общепринятым представлением о космополитическом распространении голубого тунца *Thunnus thynnus* имеется взгляд (<sup>10</sup>) о существовании отдельных подвидов, распространенных в различных районах субтропических вод (*Th. thynnus thynnus* — европейские моря, *Th. thynnus coretta* — атлантические воды Северной Америки, *Th. thynnus subsp.* — воды южной Африки, *Th. thynnus massouyi* — воды Австралии и Новой Зеландии, *Th. thynnus orientalis* — воды Японии и *Th. thynnus saliens* — воды тихоокеанского побережья Америки).

Институт океанологии  
Академии наук СССР

Поступило  
20 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Т. Абе, Japan. J. Ichthyol., 3, № 3—6, 193 (1954). <sup>2</sup> А. П. Андрияшев. Зоол. журн., 18, № 2, 181 (1936). <sup>3</sup> M. Angot, Mem. Inst. Sci. Madagascar, 6, № 1, 13 (1951). <sup>4</sup> Л. С. Берг, Климат и жизнь, 1947. <sup>5</sup> A. F. Bruun, Flyingfishes of the Atlantic, 1935. <sup>6</sup> G. Cuvier, M. Valenciennes, Histoire naturelle des poissons, 19, 1846. <sup>7</sup> L. T. Griffin, Trans. and Proc. New Zealand Inst., 54, 248 (1923). <sup>8</sup> C. L. Hubbs, E. M. Kampa, Copeia, 4, 188 (1946). <sup>9</sup> Морской атлас, 2, 1953. <sup>10</sup> D. L. Serventy, Austral. J. Marine and Freshwat. Res., 7, № 1 (1956). <sup>11</sup> А. Н. Световидов, Сельдевые, Фауна СССР, Рыбы, 1952. <sup>12</sup> F. Steindachner, Zool. Jahrb., Suppl., 6, 210 (1905).

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. Г. ВОЛОГДИН

ТЕРСИИДЫ КЕМБРИЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ЧИТИНСКОЙ ОБЛАСТИ

Открытие М. В. Бесовой кембрийских известняков с остатками археоциат и водорослей в районе Газимурского завода Читинской обл. было началом выявления отложений кембрийской системы в пределах всего Забайкалья [и] верхней части бассейна р. Амура. В 1956 г. замечательные сборы фауны археоциат были сделаны Н. П. Михно в районе пади Зола. Благодаря замечательной сохранности эти материалы дали много нового в отношении строения внутреннего органа археоциат <sup>(1)</sup>, капиллярных сосудов и внешней оболочки этих интересных древнейших морских животных.

Поскольку обработка всей коллекции Н. П. Михно еще задерживается, то представляется необходимым отметить некоторые новые формы археоциат, расширяющие наши знания как об их морфологии, так и о роли субстрата при формировании их кубков. Формы эти принадлежат к выделенному автором в 1931 г. роду *Tersia*, отнесенному в 1957 г. <sup>(2)</sup> к сем. *Exoscyathidae* Bedford, 1939.

Формы, принадлежащие к этому роду и к близкому ему роду *Tersiscyathus* Vologdin, чаще наблюдаются прираставшими к наружной поверхности кубков разных видов археоциат. А. Б. Маслов <sup>(3)</sup> при описании нового рода археоциат класса *Septoidea*, именно — *Mikhnoscyathus* Maslov, отмечал развитие на одной из форм рода *M. zolaensis* Maslov, 1957 <sup>(3)</sup> стелющуюся форму из отряда терсиид, *Tersia adhaesiva* Vologdin, причем это можно рассматривать как явление прижизненное для организма-субстрата. Между тем некоторые исследователи археоциат склонны рассматривать вообще всю группу одностенно-тениальных археоциат не как самостоятельные организмы, а как «выросты» тех археоциат, на телах которых они развивались. Этому глубоко ошибочному толкованию биологических взаимоотношений упомянутых организмов резко противоречат многочисленные случаи наблюдения терсиид на кубках отмерших особей археоциат (см. рис. 1).



Рис. 1. *a, b, c, d* — косые сечения *Tersia longa* Vologdin, *e, f, g* — косые сечения крупных экземпляров *T. podosa* Vologdin, *h, i* — продольные сечения той же формы, *k, l, m, n* — разрезы молодых экземпляров *T. podosa*, *o* — субстрат, отмерший экземпляр *Bicyathus crassimurus* Vologdin. Низы среднего кембрия Монголии. 5×

Много реже удастся наблюдать различные терсииды на поверхностях кубков археоциат со следами их мягкой наружной оболочки (пеллис). В рассматриваемом ниже материале (табл. 1), выявленном в образце № 2038, в штуфах №№ 3, 14 и 18 коллекции Н. П. Михно 1956 г. из пади Зола района Газимурского завода, наблюдаются случаи полного безразличия терсийд к систематической принадлежности видов археоциат, послуживших для них субстратом. Таким образом, толкование терсийд как «выростов» археоциат совершенно отпадает. Между тем, случаи паразитических проявлений со стороны некоторых терсийд, в ранней стадии индивидуального развития их особей, по-видимому, отрицать нельзя, как это и доказывается А. Б. Масловым на материале Н. П. Михно.

Ниже дается описание нескольких новых форм отряда терсийд, обнаруженных автором в коллекции Н. П. Михно из пади Зола.

Класс TAENIOIDEA Vologdin, 1957

Сем. EXOCYATHIDAE Bedford, 1939

Род *Tersia* Vologdin, 1931

Тип рода — *Tersia filiforma* Vologdin, 1931, р. Н. Терсь в Кузнецком Алатау, нижний кембрий, камешковский горизонт.

Д и а г н о з. Кубки одностенно-тениальные, с тенями различного строения; тени часто сопровождаются пузырчатой тканью. Центральная полость отсутствует.

*Tersia adhaesiva* Vologdin (ex MS)

Рис. 2, 1—3

Д и а г н о з. Особи с одностенно-тениальным скелетом, с тенями в 0,1 мм толщиной, с междутениальными щелями шириной 0,20—0,25 мм; на ранней стадии индивидуального развития стелются по субстрату (рис. 2, 2, слева внизу), а на более поздней обособляются от субстрата и принимают более или менее правильную цилиндрическую форму (диаметр до 5,0 мм), иногда развиваясь в колонию.

О п и с а н и е и о п р е д е л е н и е. Тении формы, имеющие овальные удлиненные поры размером 0,25 мм в поперечнике и 0,40 мм в высоту, расположены очень часто. При этом близ субстрата они имеют пластинчатое строение, а выше начинают искривляться и продольно расщепляться, приобретая при свободном развитии более или менее радиальное строение. Пузырчатая ткань присутствует лишь в нижней части кубков. На рис. 2, 2 можно видеть срастание трех экземпляров на разных стадиях их индивидуального развития. На рис. 2, 1 те же экземпляры колонии обособились друг от друга. При расщеплении теней двугранные углы сглаживаются, как это видно на рис. 2, 3, при увеличении в 12 раз, в шлифе. Пory наружной стенки данного вида очень мелкие, около 0,05 мм, и относительно редки. Форма выделена как новый вид под названием *Tersia adhaesiva* Vologdin, sp. n.

В о з р а с т. Торгашинский и обручевский горизонты среднего кембрия.

*Tersia reticulata* Vologdin, sp. n.

Рис. 2, 4

Д и а г н о з. Разраставшаяся на любом твердом субстрате первоначально стелющаяся форма позднее образовывала выросты более или менее правильной цилиндрической формы — новые особи колонии, диаметром не более 4,0 мм. Тении петельчато-пористые толщиной 0,25 мм размещены равномерно через промежутки около 0,3 мм. Их междупоровые перепоны имеют



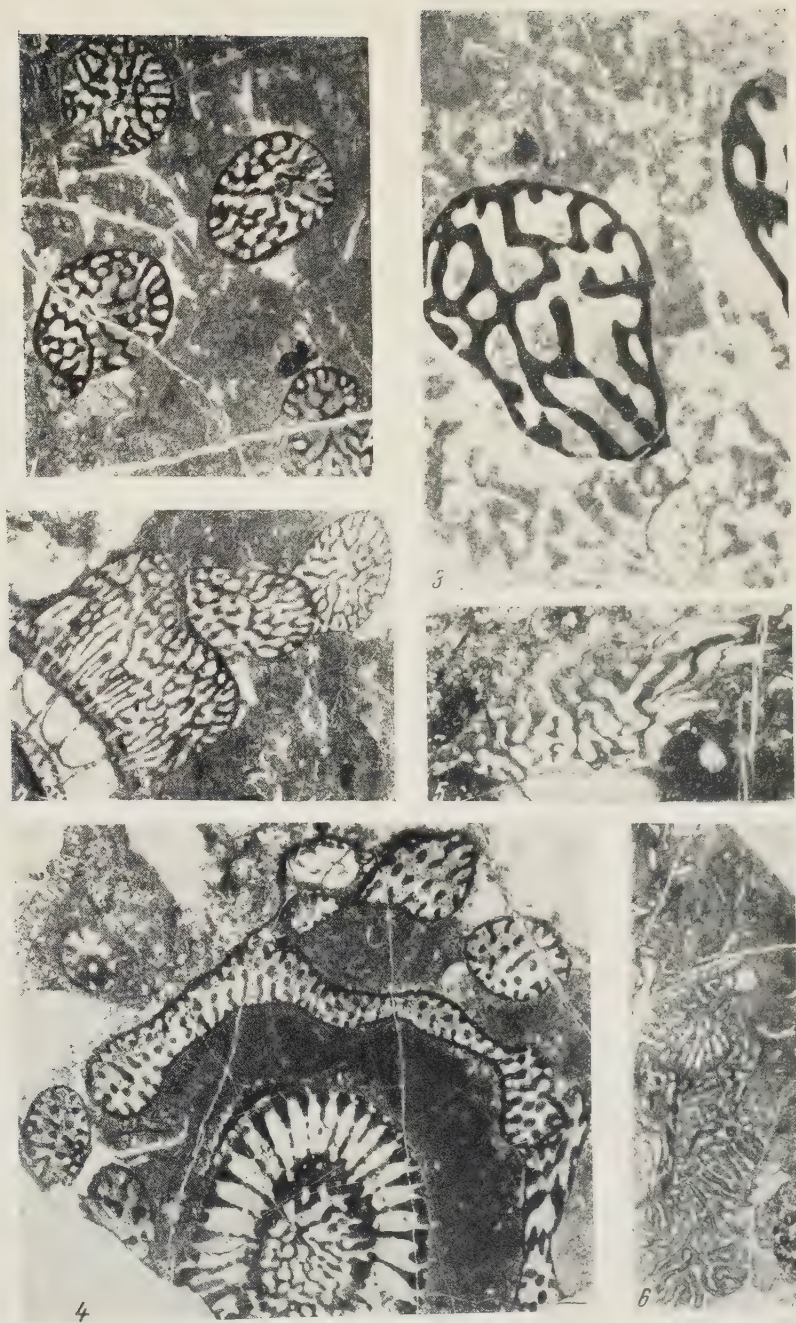


Рис. 2. 1—3 — *Tersia adhaesiva* Vologdin в различно ориентированных сечениях, 4х, 4х и 12х; 4 — *T. reticulata* Vologdin, sp. n. на разных стадиях индивидуального развития, внизу — поперечное сечение *Leocyathus mikhnoi* Vologdin, 4х; 5 — *T. curvata* Vologdin, sp. n. в косом сечении, 6х; 6 — *T. densiuscula* Vologdin, sp. n. в скошенно продольном сечении, 4х; образец № 2038, коллекция Н. П. Михно, падь Зола, район Газимурского завода, торгашинско-обручевские слои низов ереднего кембрия





стержневидное строение. Пузырчатая ткань развивалась слабо, но присутствовала как в нижней, так и в верхней части скелета.

**Описание и определение.** В образце № 2038 (14) коллекции Н. П. Михно на кубке археоциата *Leocyathus mikhnoi* Vologdin, 1957 наблюдается своеобразное обрастание, по-видимому, водорослевого происхождения (?), в виде более или менее равноутолщенного слоя. На последнем, как на субстрате, расположился стелющийся экземпляр описываемого вида. Его прирастание по отношению к субстрату боковое, что доказывается формой сечений его тений (рис. 2, 4). На том же вскрытом прозрачным шлифом сечении породы видны три экземпляра формы в поздней свободной стадии их индивидуального развития. Их тении представлены системой междупоровых скелетных стержневидных перемычек, придающих сечениям кубков характерный рисунок.

Сетевидный характер строения тений, резко отличный от пористости предыдущей формы, заставляет выделить новый вид под названием *Tersia reticulata* Vologdin, sp. n.

**Возраст.** Торгашинский и обручевский горизонты среднего кембрия.

*Tersia curvata* Vologdin, sp. n.

Рис. 2, 5

**Диагноз.** Кубки неправильной общей формы, одностенно-тениальные; тении весьма значительно варьируют в толщине, от 0,2 до 0,3 мм, сильно искривлены; диаметр их округлых пор достигает 0,35—0,40 мм. Сильно развита пузырьчатая ткань. Наружная стенка, по-видимому, крупнопористая, тоже с порами около 0,4 мм.

**Описание и определение.** На поверхности скелета отмершего археоциата неясного систематического положения, возможно из рабдоциатид, наблюдается экземпляр формы, у которого тении сразу приобретали различную ориентировку в пространстве, как бы постепенно утолщаясь и весьма интенсивно расщепляясь. Поскольку форм подобного строения ранее обнаружено не было ни в одной из коллекций с археоциатами, то она выделяется в новый вид под названием *Tersia curvata* Vologdin, sp. n.

**Возраст.** Торгашинский и обручевский горизонты среднего кембрия.

*Tersia densiuscula* Vologdin, sp. n.

Рис. 2, 6

**Диагноз.** Кубки неправильной общей формы, наблюдающиеся как в условиях прирастания к субстрату различного характера, так и в свободном развитии над субстратом, имеют утолщенно-пластинчатые, тесно расположенные тении. Толщина их 0,25 мм, ширина междутениальных щелей 0,08—0,10 мм. При этом тении расположены пачками, взаимносогласованно; в процессе роста археоциата они часто меняли направление разрастания. В индивидуальном развитии первоначально тении образовывали их густое сплетение (рис. 2, 6, внизу). Позднее проявлялись стадии развития кубков в виде смен направлений роста тений (рис. 2, 6, вверх).

**Описание и определение.** В том же образце № 2038 (штуф № 18) коллекции Н. П. Михно обнаружено несколько экземпляров интересной формы со своеобразными тениями и с весьма неправильной общей формой кубка. Поскольку эта форма встречена впервые, то она выделена как новый вид под названием *Tersia densiuscula* Vologdin, sp. n.

**Возраст.** Торгашинский и обручевский горизонты среднего кембрия.

### Заключение

Таким образом, изученные формы ясно показывают на самостоятельность развития форм отряда терсид, совершенно исключаящую признание их за «выросты» организмов, служащих субстратом. В породе все эти формы встречены совместно с *Leocyathus mikhnoi* Vologdin, *Mikhnocyathus zolaen-*

sis Maslov, Tersia nodosa Vologdin, Protopharetra bipartita Vologdin, Coscinocyathus aff. howelli Vologdin, Epiphyton tenue Vologdin, E. fruticosum Vologdin и др., что указывает на связи этого еще недостаточно изученного тафоценоза с низами среднего кембрия Сихотэ-Алиня, Северо-Западной Монголии и области Салаирской геосинклинали юга Сибири.

Палеонтологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
1 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Г. Вологдин, ДАН, 114, № 5 (1957). <sup>2</sup> А. Г. Вологдин, Acta Paleontol. Sinica, 5, № 2 (1957). <sup>3</sup> А. Б. Маслов, ДАН, 117, № 2 (1957).



ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

В. Х. РОШКА

**ИЗМЕНЧИВОСТЬ И СИСТЕМАТИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ NASSIDAE  
ИЗ НИЖНЕГО САРМАТА МОЛДАВСКОЙ ССР**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 20 X 1958)

Изучение индивидуальной изменчивости является исходным этапом любого исследования по систематике. Оно делает возможным объективную оценку таксономического значения отдельных признаков и позволяет избежать неоправданного выделения большого количества видов из одной местности, даже в случае значительного морфологического разнообразия особей популяции.

Несомненно, все это относится и к систематике ископаемых организмов, в частности сарматских солоноватоводных гастропод, одним из показательных примеров среди которых являются представители сем. Nassidae, бывшие широко распространенными в сарматском море на всем его протяжении от Венского бассейна на западе до берегов Аральского моря на востоке.

Начиная с XIX в., ученые, изучавшие сарматские нассиды, относили их к одному из следующих родов: *Vuccinum* (Соверби, Эйхвальд, Орбиньи, Р. и М. Гернес, Синцов, Колесников, Симионеску и Барбу и др.), *Nassa* (Фонтань, Андрусов), *Lathyrus* (Кобылческу) и *Dorsanum* (Коссманн, Фридберг, Папп, Коробков). Причиной такого противоречия послужило отсутствие для перечисленных родов четко характеризующих диагнозов, содержащих конхилиологические признаки.

По общему мнению современных палеонтологов, роды *Vuccinum* и *Lathyrus* в третичном периоде не обитали в Средиземноморском бассейне, так же как не живут они там и в настоящее время. Что касается родов *Nassa* и *Dorsanum*, то отсутствие четких конхилиологических критериев и морфологическое сходство сарматских нассид с обоими родами делает невозможным объективное отнесение последних к одному из них.

Обозначение сарматских нассид то одним, то другим родовым названием вызывает недоразумения и осложняет работу стратиграфов-практиков, но и выделение их в самостоятельные роды (*Duplicata* и *Akburgunella*), предложенное В. П. Колесниковым<sup>(3)</sup>, лишено достаточных оснований и не получило поддержки у палеонтологов. Поэтому, следуя современной тенденции<sup>(6, 4)</sup>, будем называть сарматских представителей сем. Nassidae родовым именем *Dorsanum*, как предложено еще в 1901 г. Коссманном.

Систематика сарматских нассид как видовая, так и внутривидовая отличается большой неустойчивостью. Господствовавшая в палеонтологии со времен Эйхвальда и Орбиньи практика описания видов по немногочисленным, часто единичным экземплярам, поступавшим к исследователю, как правило, от разных лиц, иногда без точной документации, и пагубное влияние старой концепции типа, приводили к выделению неправдоподобно большого числа близких видов.

Так, известный исследователь неогеновой конхилиофауны В. П. Колесников в своем описании сарматских моллюсков в<sup>(2)</sup> приводит 27 видов и 11 варьететов нассид, причем 17 видов и все 11 варьететов выделяются и описываются им как новые. Еще большее дробление видов мы встречаем в работе Симионеску и Барбу<sup>(7)</sup>, которые только из сарматских отложений

Бессарабии и Запрутской Молдовы выделяют 33 вида нассид. Наконец, в работе А. Паппа<sup>(6)</sup> количество форм нассид возрастает за счет возведения варьететов В. П. Колесникова в ранг подвидов.

Материалом для настоящего исследования послужила коллекция нижнесарматских нассид (около 1000 экземпляров), собранная автором в обнажении у с. Бурсук, Флорештского района МолдССР. Здесь, над тортонскими, а в верхней части (по А. Г. Эберзину), возможно, бугловскими, кварцевыми песками с редкими прослоями глин обнажается полный разрез нижнего сармата, представленный внизу мергелистыми глинами, переходящими в средней части в кварцевые пески с прослоями известняков, и заканчивающийся чередующимися слоями песчаников и известняков. Выше залегают среднесарматские известняки.

Не вдаваясь в детали фаунистического комплекса, отметим, что массовая встречаемость интересующих нас нассид приурочена к нижней глинистой части разреза и что они, являясь основным компонентом моллюсковой фауны, встречаются здесь совместно с нижнесарматскими представителями родов *Potamides*, *Gibbula*, *Murex* (в низах), *Cylichna*, *Mohrensternia*, *Hydrobia*, *Musculus*, *Ervilia*, *Cardium*, *Abra*, *Macra*, причем последние захоронены с неразбщенными створками. Можно полагать, что по меньшей мере в эпоху накопления глин этот участок нижнесарматского моря представлял мелководную заводь, возможно залив, где остатки донной фауны захоронялись *in situ*.

Сборы фауны производились послойно из пяти последовательных участков нижней глинистой части разреза.

Предварительное определение коллекции по монографии В. П. Колесникова<sup>(1)</sup> выявило присутствие в ней следующих 9 видов и 8 варьететов:

- |  |   |
|--|---|
| 1) <i>Dorsanum janitor</i> (Koles.)                          | 10) <i>D. mirandum</i> (Koles.)                                   |
| 2) <i>D. janitor</i> (Koles.) var. <i>sokolovi</i> (Koles.)  | 11) <i>D. seminovale</i> (Koles.)                                 |
| 3) <i>D. neutrum</i> (Koles.)                                | 12) <i>D. opinabile</i> (Koles.)                                  |
| 4) <i>D. neutrum</i> (Koles.) var. <i>pergrave</i> (Koles.)  | 13) <i>D. opinabile</i> (Koles.) var. <i>trabale</i> (Koles.)     |
| 5) <i>D. preakburunense</i> (Koles.)                         | 14) <i>D. superabile</i> (Koles.)                                 |
| 6) <i>D. duplicatum</i> (Sow.)                               | 15) <i>D. superabile</i> (Koles.) var. <i>marcidum</i> (Koles.)   |
| 7) <i>D. duplicatum</i> (Sow.) var. <i>longiqua</i> (Koles.) | 16) <i>D. superabile</i> (Koles.) var. <i>luxuriosum</i> (Koles.) |
| 8) <i>D. duplicatum</i> (Sow.) var. <i>gradaria</i> (Koles.) | 17) <i>D. dissitum</i> (Dub.)                                     |
| 9) <i>D. duplicatum</i> (Sow.) var. <i>ominosa</i> (Koles.)  |   |

Однако сгруппировать все раковины по перечисленным видам оказалось невозможным; большинство экземпляров с равным основанием можно было отнести почти к любому из них, и лишь немногие формы, отличающиеся более резким выражением тех или иных (диагностических по В. П. Колесникову) признаков, поддавались однозначному определению; при этом основная масса раковин связывала их столь постепенными переходами, что сколько-нибудь обосновано разорвать этот ряд на отдельные части представлялось неосуществимым.

Все это приводило к мысли, что весь рассматриваемый материал, несмотря на свою разноликость, все же однороден.

Для объективной проверки этого предположения послойные сборы были уменьшены до рациональных размеров в 100, а в случае их относительной бедности — 50 экземпляров каждый, так что получилось 5 выборок общей численностью в 400 раковин. Затем по каждой выборке были построены кривые изменчивости по ряду признаков. Для анализа брались по возможности все доступные измерению и счету морфологические признаки, считавшиеся диагностическими.

Все полученные при этом кривые для всех пяти выборок оказались строго одновершинными, что подтвердило однородность внутри каждой выборки.

Оставалось выяснить, имеются ли различия между выборками и если они есть, достаточно ли они велики, чтобы относить выборки к отдельным систематическим единицам.

Построенные с этой целью диаграммы изменчивости показали, что для анализируемых признаков различия между выборками либо статистически недостоверны, либо весьма незначительны и не дают оснований для вы-

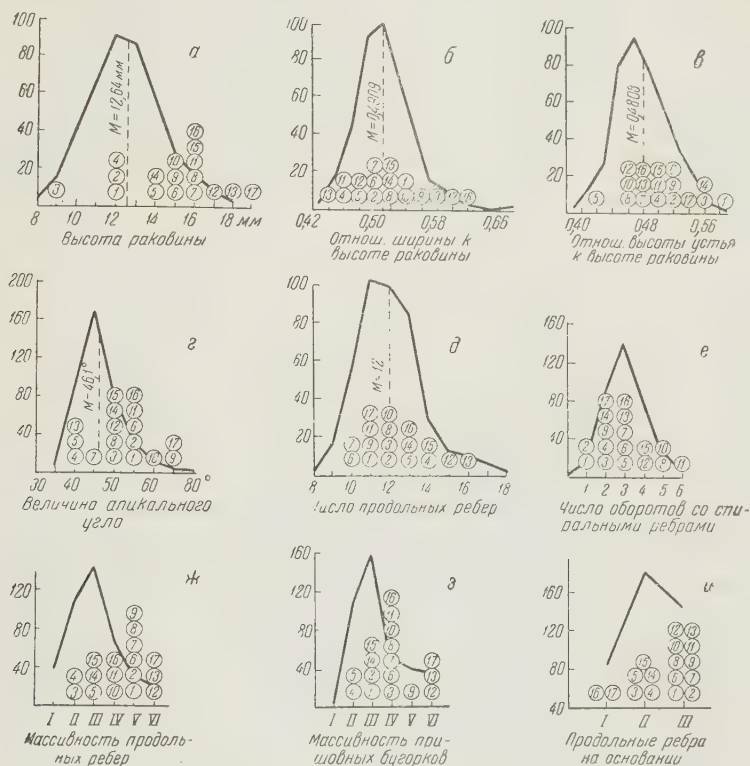


Рис. 1. Кривые изменчивости формы скульптуры раковин *Dorsanum duplicatum* (Sow.) из нижнего сармата МолдССР

деления видов или подвидов. Поэтому не будет ошибочным рассматривать все выборки вместе как характеризующие один мало изменяющийся во времени вид и изучать его изменчивость.

С этой целью для всех 400 раковин измерялись и определялись высота, индекс формы, относительная высота устья, величина апикального угла, густота продольных ребер, длительность проявления спиральных ребер в онтогенезе, относительная массивность продольных ребер и пришовных бугорков и характер продольных ребер на основании. Всего исследовалось девять признаков. На рис. 1 изображены кривые изменчивости, построенные по каждому признаку в отдельности; кружочками с цифрами обозначено положение оригиналов В. П. Колесникова по соответствующим признакам; цифры 1—17 отвечают порядковым номерам 17 видов и варьететов, перечисленных выше.

Высота раковины (рис. 1, а) при 6—7 оборотах спирали колеблется от 8 до 18 мм; максимальное число раковин обладает высотой в 12 мм при среднем значении для всей выборки, равном 12,64 мм.

Индекс формы (б), или отношение ширины к высоте, меняется от 0,41 у удлинённых раковин до 0,65 у выпуклых; для большинства раковин ширина последнего оборота составляет около половины (0,49) высоты.

Относительная высота устья (в) — отношение высоты устья к высоте раковины — довольно изменчивый признак, амплитуда колебания которого



в рассматриваемой выборке определяется крайними значениями в 0,40 и 0,58; у большинства экземпляров высота устья составляет 0,48 высоты раковины.

Величина апикального угла ( $\alpha$ ) прямо коррелирована с индексом формы раковины и варьирует в пределах от 41 до 65° при среднем значении в 46,1°; максимальное число экземпляров характеризуется апикальным углом в 45°.

Относительная густота продольных ребер ( $\delta$ ) — число продольных ребер на один оборот — колеблется в пределах от 8 до 18 при среднем и модальном значениях, равных 12. Крайние значения этого признака считались диагностическими для некоторых из рассматриваемых видов нассид.

Продолжительность существования спиральных ребер в онтогенезе ( $\epsilon$ ) — один из наиболее изменчивых скульптурных признаков, необоснованно считавшийся ранее таксономически важным. У рассматриваемых раковин первый оборот всегда гладкий; начиная со второго оборота обычно появляются четыре спиральных ребра, которые, пересекая продольные ребра, могут плавно сходиться на нет; у крайних вариантов они либо продолжают вплоть до последнего оборота, либо совсем не возникают. Большинство раковин сохраняет спиральные ребра вплоть до четвертого оборота. На рис. 2 (1—7) показана изменчивость этого признака. Наряду с продолжительностью существования варьирует и резкость спиральной скульптуры, что иллюстрируется рис. 2, 8—10.

Относительная массивность продольных ребер (рис. 1, ж) считалась постоянным для ряда видов признаком; однако просмотр и анализ больших коллекций показал его значительную изменчивость. Для построения кривой вся выборка была по этому признаку разделена на шесть классов, обозначенных римскими цифрами. Этот ряд иллюстрируется на рис. 2, 11—16.

Относительная массивность пришовных бугорков (рис. 1, з) определялась аналогично массивности продольных ребер. Крайние и среднее значения этого признака показаны на рис. 2, 17—19.

Поведение продольных ребер на последнем обороте и на основании весьма изменчиво (рис. 1, и), так что можно проследить все переходы от совершенно гладкого основания до резко ребристого. Если в зависимости от этого разложить все раковины на три класса, их количество распределится как показано на прилагаемой кривой. Рис. 1, 20—22 дает наглядное представление об изменчивости этого признака.

Настоящее исследование позволяет сделать следующие выводы. Изученные раковины образуют однородную группу, что доказывается одноmodalностью кривых изменчивости анализированных признаков. Значительной изменчивости подвержены как форма, так и скульптурные особенности раковины, а ряд особей столь сильно отклоняется от среднего типа, что, будучи рассмотрены отдельно, принимались предыдущими исследователями за разные виды и варьеты. Из проведенного анализа, однако, следует, что они должны расцениваться как варианты сильно изменчивой группы и как гакковые вряд ли заслуживают отдельных научных таксономических названий. По закону приоритета за ними следует сохранить самое раннее из предложенных видовых названий, а именно *Dorsanum duplicatum* (Sow.).

Очень большая амплитуда онтогенетической изменчивости спиральной скульптуры сильно осложняет (если не исключает) применение принципа рекапитуляции для установления филогенетического родства сарматских нассид в том виде, в котором он был предложен Грабау для гастропод (<sup>5</sup>).

Палеонтологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
10 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. П. Колесников, Тр. Геол. инст. АН СССР, 2 (1932). <sup>2</sup> В. П. Колесников, Палеонт. СССР, 10, 1935. <sup>3</sup> В. П. Колесников, ДАН, 35, № 8 (1939). <sup>4</sup> И. А. Коробков, Справочник и методическое руководство по третичным моллюскам, Гастроподы, 1955. <sup>5</sup> A. W. Grabau, Am. Natural., 61, 490 (1907). <sup>6</sup> A. Parr, Mitteil. Geol. Gesellsch. Wien, 45 (1952). <sup>7</sup> I. Simionescu, I. Z. Barbu, Mem. Inst. Geol. României, 3 (1940).



Рис. 2. Ряды форм *Dorsanum duplicatum* (Sow.), иллюстрирующие индивидуальную изменчивость скульптуры раковины. 1—7 — продолжительность существования продольных ребер в онтогенезе, 8—10 — резкость спиральной скульптуры, 11—16 — массивность продольных ребер, 17—19 — массивность пришовных бугорков, 20—22 — орнаментация основания раковины





Б. А. ФИХМАН

**ПРИНЦИП ИММЕРСИОННОЙ МИКРОРЕФРАКТОМЕТРИИ  
ДЛЯ ПРЯМОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖИВЫХ И МЕРТВЫХ КЛЕТОК  
БАКТЕРИЙ**

*(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 16 X 1958)*

Определение числа живых и мертвых клеток и их количественных соотношений в микробных популяциях или взвесах имеет большое значение для различных областей практической и экспериментальной микробиологии. Несмотря на большое количество предложенных методов (культуральных, морфологических, химических, цитохимических), до настоящего времени микробиологическая техника не располагает достаточно точным, объективным и простым методом для прямого дифференцированного подсчета живых и мертвых бактериальных клеток. Это объясняется тем, что применяемые в настоящее время методы — независимо от принципа, положенного в их основу, — не позволяют прямо, без дополнительных воздействий и с достаточной достоверностью констатировать наступившую смерть бактериальной клетки. В связи с этим внимания заслуживает феномен необратимого изменения оптических свойств (возрастание оптической плотности и показателя светопреломления) клеток в результате их смерти. Достаточно четкое выявление и количественная оценка данного феномена стали возможными только после внедрения в практику микроскопического исследования метода фазового контраста. Важным улучшением метода явилось применение специальных иммерсионных сред (<sup>1-3,5</sup>). Применение растворов альбумина точных концентраций позволило (<sup>1</sup>) разработать микрорефрактометрический метод определения концентрации сухих веществ и воды в живых клетках.

Как известно, фазовоконтрастное изображение отражает степень оптической плотности и связанного с ней общими соотношениями показателя светопреломления объекта. Вместе с тем, интенсивность изображения объекта, иммергированного в той или иной среде, зависит не только от произведенной им разности фаз, но и от градиента этой разности. Данное обстоятельство является причиной того, что при обычной фазовоконтрастной микроскопии человеческий глаз, неспособный количественно оценить интенсивность изображения, не всегда реализует высокую чувствительность метода. Специальные опыты, проведенные с целью установления оптимальных условий для выявления различий в светопреломлении между живыми и мертвыми клетками, показали, что максимальная оптическая дифференциация между ними достигается при применении иммерсионных сред с показателем светопреломления, равным или немного превышающим показатель светопреломления протоплазмы живых клеток. При этих условиях глаз легко выявляет различия в светопреломлении между мертвыми клетками и фоном препарата, представленным иммерсионной средой и не отличающимися от нее по показателю светопреломления живыми клетками.

При испытании различных иммерсионных сред наилучшие результаты были получены с желатиновыми гелями, обладающими оптической изотропностью и отсутствием преимущественной ориентации частиц, безвредностью для живых клеток и оптической прозрачностью. Кроме того, эластичность и плотность гелей обеспечивают удовлетворительную фиксацию и обездвиживание клеток. Показатель светопреломления желатинового геля

в наиболее важном диапазоне (от 1,350 до 1,390) находится в линейной зависимости от концентрации желатины. Проведенные нами определения показателя светопреломления желатиновых гелей различной концентрации с помощью оригинальной модели поляризационного интерферометра, сконструированной Н. М. Меланхолтиным <sup>(4)</sup>, показали следующую зависимость:

Концентрация желатины, %	10	15	20	25	30	25	40
Показатель светопреломления	1,350	1,358	1,366	1,374	1,382	1,390	1,397

Эти данные близки к данным, полученным Мюллером <sup>(3)</sup>.

Выбор концентрации геля зависит от вида микроорганизма. Так, 22% желатиновый гель по показателю светопреломления наиболее близок к показателю светопреломления протоплазмы клеток *B. coli*. Для чумных микробов наиболее близок 23% желатиновый гель, для стафилококка — 27%.

При аноптральной микроскопии (обычные фазовые объективы, обладающие меньшей разрешающей способностью, дают менее четкие результаты) живых и мертвых клеток, иммергированных в желатиновом геле соответствующей концентрации, наблюдается следующее: на светло-коричневом фоне препарата наряду с ярко светящимися клетками видны клетки — «пустоты», четко окаймленные светящимся тонким ободком — клеточной стенкой. Эти два вида клеток, из которых первый соответствует мертвым, а второй — живым клеткам, видны совершенно четко, и их оптическая дифференциация чрезвычайно проста. У некоторых живых клеток, особенно при исследовании молодых культур, наблюдается так называемое обращение контраста, т. е. протопласт таких клеток темнее фона. Это явление, обусловленное более низким показателем светопреломления данных клеток по сравнению с другими живыми клетками популяции, свидетельствует о высокой дисперсности коллоидов протоплазмы и указывает на повышенную интенсивность жизнедеятельности данных клеток. Прямые наблюдения за дальнейшим развитием описанных клеток показали, что большинство живых (оптически «пустых») клеток обнаруживает все признаки роста и деления. Часть живых клеток в процессе наблюдения отмирала, превращаясь в блестящие клетки. Не было отмечено явлений роста или деления блестящих клеток.

Встречающиеся иногда промежуточные формы (клетки с неравномерно утолщенными стенками и светящимися участками протоплазмы) представляют собой, по-видимому, различные степени клеточной дегенерации. Прямые наблюдения за дальнейшим развитием таких клеток показали, что только некоторые из них с наименее выраженными признаками «локальной» дегенерации способны к делению. Что же касается вторичных изменений, претерпеваемых мертвыми клетками в процессе аутолиза, то в зависимости от скорости наступления, интенсивности и локализации этих процессов в светящихся клетках появляется большее или меньшее количество оптически «пустых» микроучастков.

Описанный оптический феномен находит себе объяснение в том, что при равенстве показателей светопреломления иммерсионной среды и протоплазмы живой клетки последняя при рассматривании в аноптральном микроскопе, представляющем собой высокочувствительный микроорефрактометр, оптически исчезает. При этом клеточная стенка, показатель светопреломления которой значительно выше соответствующих показателей иммерсионной среды и протоплазмы, четко видна в виде светлого тонкого ободка (отрицательный фазовый контраст). Что же касается мертвых клеток, то они в результате резкого возрастания показателя светопреломления, вызванного некробиотической коагуляцией коллоидов протоплазмы, выявляются в виде светящихся тел.

Указанное различие в светопреломлении между живыми и мертвыми клетками становится еще более резким, когда осмотическое давление иммерсионной среды ниже осмотического давления самих клеток. В этом случае наблюдается резкое снижение показателя светопреломления живых клеток за счет некоторого их набухания. Показатель светопреломления мертвых

клеток при этом не меняется. Увеличивающееся вследствие этого различие между показателями светопреломления живых и мертвых клеток делает их оптическую дифференциацию особенно четкой.

■ Столь резкие изменения оптических свойств клетки после прекращения в ней жизненных процессов обусловлены, в первую очередь, необратимыми

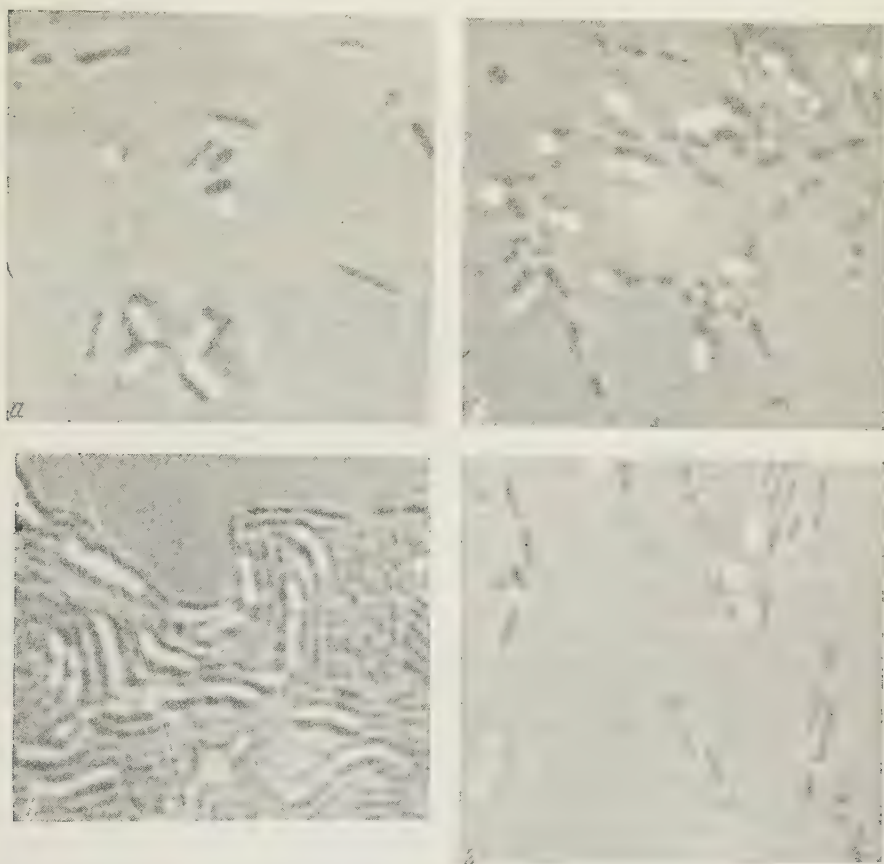


Рис. 1. *a* — суточная культура на агаре *B. pestis* Ev-76; *б* — 48-часовая культура на агаре *B. Dysent. Flex. 170*; *в* — микроколония *S. typhi* 1184 на желатине; *г* — суточная бульонная культура *B. Dysent. Sonne 5063*. Видны живые и мертвые клетки

нарушениями молекулярных параметров белковых частиц, наступающими в результате дезорганизации живой протоплазмы.

Простота выявления и количественной оценки описанного феномена открывает новые возможности при изучении ряда теоретических и практических вопросов цитологии микробной клетки (бактериофагии, анабиоза, проницаемости клеточной стенки, реакций клетки на различные повреждающие агенты и др.). Описанный феномен может быть также использован для разработки перспективного практического метода определения числа живых и мертвых клеток бактерий.

Государственный контрольный институт  
медицинских биологических препаратов  
им. Л. А. Тарасевича

Поступило  
5 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. Bager, F. A. K. Ross, J. Physiol., **118**, 38 (1952). <sup>2</sup> R. Bager, S. Joerh, Quart. J. Micr. Sci., **96**, P. 1—27 (1955). <sup>3</sup> R. Muller, Mikroskopie, **11**, H. 1/2, 6 (1956). <sup>4</sup> Н. М. Меланхолин, Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, в. 5 137 (1949). <sup>5</sup> Б. И. Рукавцов, ДАН, **115**, № 6, 1200 (1957).



Л. А. БЛЮМЕНФЕЛЬД, А. Э. КАЛМАНСОН, ШЭН ПЭЙ-ГЭНЬ

## ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С БЕЛКАМИ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 28 I 1959)

В наших предыдущих работах мы исследовали спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) неспаренных электронов, появляющихся в биологических объектах во время протекания ферментативных реакций и в результате  $\gamma$ -облучения ( $1^{-5}$ ). В настоящей работе мы продолжили наши исследования на новом классе биологических объектов. Спектры ЭПР измерялись на радиоспектрометре с двойной магнитной модуляцией, с узкополосным усилением на частоте 975 кгц и синхронным детектором. Постоянное магнитное поле могло линейно меняться от 0 до 6000 гауссов. Калибровку поля осуществляли с помощью протонного датчика. Чувствительность прибора составляла  $\sim 5 \cdot 10^{-12}$  М по дифенилпикрилгидразилу.

Исследуя спектры ЭПР некоторых препаратов рибонуклеиновой (РНК) и дезоксирибонуклеиновой (ДНК) кислот, мы обнаружили появление линий ЭПР весьма большой ширины и интегральной интенсивности. В случае чистой ДНК наблюдаются линии полушириной  $\sim 1000$  гауссов с  $g$ -фактором центра сигнала, смещенным в сторону больших значений от  $g$ -фактора свободного электрона. Интенсивность сигнала меняется от образца к образцу. Наиболее интенсивный сигнал мы наблюдали у английского препарата ДНК. Плохие деполимеризованные препараты ДНК не давали сигнала. Из имевшихся в нашем распоряжении препаратов РНК только один (препарат фирмы Шварц) обнаруживал это явление.

Дрожжевая РНК (фирма Мерк) не давала широкой линии ЭПР. Однако комплексы этой РНК с сывороточным альбумином (СА) и яичным альбумином (ЯА), полученные в строго определенных условиях, дали чрезвычайно интенсивные, широкие линии ЭПР. Условия получения комплексов были следующими.

Комплекс РНК + СА готовили смешиванием 21 мл 1% раствора сывороточного альбумина, 45 мл 0,2% раствора РНК и 12,6 мл  $n$ -ацетатного буфера (рН 4,0), содержащего 5,6% NaCl. Комплекс РНК + ЯА получали смешиванием 24 мл 1% раствора яичного альбумина, 45 мл 0,2% раствора РНК и 13,1 мл того же буфера. Раствор выдерживали в холодильнике в течение ночи, выпавший осадок (обычно меньше 5% от исходного вещества) центрифугировали и промывали несколько раз соответственно разбавленным буферным раствором, затем диализировали против дистиллированной воды до полного удаления неорганических солей. После этого препарат лиофильно высушивали. Оба эти препарата дали очень интенсивные линии ЭПР, дифференциальные и интегральные формы которых показаны на рис. 1 и 2. Концентрации неспаренных электронов в этих препаратах равны  $\sim 10^{21}$  частиц на грамм, т. е. лишь в 10 раз меньше, чем в металлической меди. Интересно, что гораздо большее количество РНК и белка, не выпадающее в осадок и остающееся в растворе, после лиофилизации не дает сигнала ЭПР. Обращает на себя внимание наличие поглощения в нулевом поле в препарате РНК + СА. Аналогичные асимметричные линии ЭПР, иногда также с поглощением в нулевом поле, обнаружены нами и в других препаратах.

Незначительные изменения условий приготовления комплексов (изменение рН, соотношения между РНК и белком) приводят либо к исчезновению эффекта, либо к линиям резко отличным по интенсивности и форме. Однако уже полученные комплексы необычайно стабильны. Так, например.

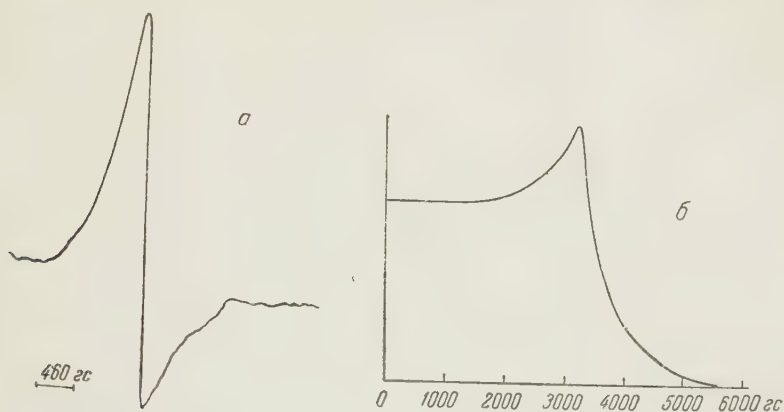


Рис. 1. Спектр ЭПР препарата РНК+СА.  $\nu=9980$  Мгц.  
а — первая производная кривой поглощения, б — интегральная форма кривой поглощения

кипячение растворенного в воде комплекса в течение 5 — 10 мин. не приводит к заметным изменениям формы, интенсивности и положения линий ЭПР.

Необычайно интересно влияние изменения температуры на наблюдаемые спектры. Количество парамагнитных частиц практически не меняется

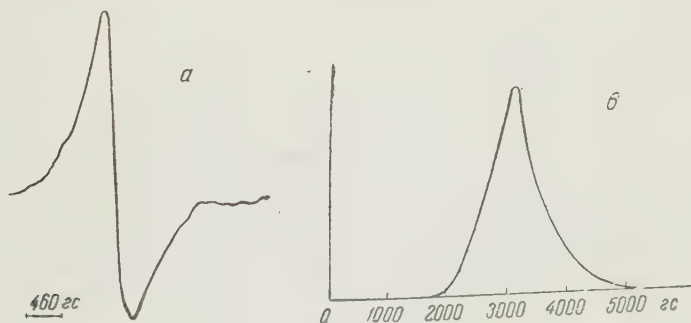


Рис. 2. Спектр ЭПР препарата РНК+ЯА.  $\nu=9980$  Мгц.  
а и б — то же, что на рис. 1

в интервале температур от комнатной до  $\sim 80-100^\circ$  К. При этой температуре интенсивность поглощения скачкообразно падает до нуля. Это свидетельствует о том, что в данном случае наблюдается переход типа превращений в антиферромагнетиках в точке Кюри. Наблюдаемые линии ЭПР весьма похожи на спектры антиферромагнитного резонанса антиферромагнитных материалов. Отмеченное выше поглощение в нулевом магнитном поле свидетельствует о наличии сильных внутримолекулярных полей и анизотропии, приводящих к снятию пространственного вырождения и зеемановскому расщеплению без внешнего поля.

Аналогичные линии ЭПР были обнаружены в нативных лиофилизированных тканях, содержащих большие количества нуклеопротеидов (лейкоцитарная масса с большим содержанием молодых форм клеток, кора головного мозга, кора мозжечка, подкорковые серые узлы и субстанция нигра).

Абсолютная интенсивность поглощения была в этом случае меньше, но при пересчете на содержание нуклеопротеидов – одного порядка с той, которая наблюдалась в искусственных комплексах.

Таким образом, приведенные данные показывают, что в нативных нуклеиновых кислотах и особенно в их комплексах с белками при обычных температурах имеются огромные количества сильно взаимодействующих между собою неспаренных электронов, количество которых лишь незначительно уступает содержанию свободных электронов в металлах. Это электронное облако должно сообщать таким структурам совершенно новые свойства. Следует помнить, что все аналогии с металлами, ферромагнетиками и антиферромагнетиками в данном случае несколько условны, так как речь идет об эффекте, локализованном внутри каждой отдельной макромолекулы. По форме линии ЭПР напоминают спектры электронов проводимости в металлах, но, очевидно, в нашем случае нет уровня Ферми и в намагничивании принимают участие все неспаренные электроны. По-видимому, речь идет о совершенно новом явлении. Ввиду отсутствия аналогий предсказать физические и химические свойства подобных систем а priori не представляется возможным. Сам факт появления огромного облака неспаренных электронов в полимерных молекулах, содержащих в основном только атомы С, N, O, H и P, чрезвычайно удивителен и пока не поддается объяснению. Мы убеждены, что обнаруженное нами явление играет существенную роль в придании биологическим структурам их специфических свойств (направленный синтез, передача наследственных признаков, синтез иммуноспецифических белков, память). В связи с вышесказанным небезынтересно вспомнить влияние постоянного магнитного поля на рост живых организмов и лейкоцитов, отмеченное в работах Барноти и др. (<sup>6,7</sup>).

В заключение авторы выражают благодарность акад. Н. Н. Семенову и чл.-корр. АН СССР В. В. Воеводскому за весьма полезное обсуждение результатов, изложенных в настоящей статье.

Лаборатория анизотропных структур  
Академии наук СССР

Поступило  
27 I 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. А. Блюменфельд, Изв. АН СССР, серия биол., № 3, 285 (1957).
- <sup>2</sup> Л. А. Блюменфельд, А. Э. Калмансон, Бисфизика, **2**, 552 (1957).
- <sup>3</sup> Л. А. Блюменфельд, А. Э. Калмансон, Бисфизика, **3**, 87 (1958).
- <sup>4</sup> А. Э. Калмансон, Л. А. Блюменфельд, Бисфизика, **3**, 735 (1958).
- <sup>5</sup> Л. А. Блюменфельд, А. Э. Калмансон, ДАН, **117**, 72 (1957).
- <sup>6</sup> J. M. Barnothy, M. F. Barnothy, I. Boszormeny-Nagy, Nature, **177**, 577 (1956).
- <sup>7</sup> M. F. Barnothy, J. M. Barnothy, Nature, **181**, 1785 (1958).



Е. БУХОВИЧ и член-корреспондент АН СССР А. Н. БЕЛОЗЕРСКИЙ

## НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О МЕХАНИЗМЕ СИНТЕЗА И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИФОСФАТОВ В ДРОЖЖАХ

В предыдущих работах были получены данные (<sup>1-5</sup>), свидетельствующие о том, что синтез кислоторастворимых и кислотонерастворимых полифосфатов в некоторых микроорганизмах представляет собой единый процесс, в ходе которого из ортофосфата образуются вначале кислотонерастворимые полифосфаты, а затем из последних возникают полифосфаты кислоторастворимой фракции. Эти же данные (<sup>3,4</sup>) показали, что промежуточным звеном синтеза кислотонерастворимых полифосфатов из ортофосфата являются какие-то кислотостабильные соединения фосфора кислоторастворимой фракции. Синтез последних возможен в присутствии 2,4-динитрофенола (ДНФ), когда полностью тормозится как синтез самих полифосфатов, так и всех других фосфорных соединений дрожжей. Нами были также сделаны наблюдения (<sup>6</sup>) о возможности использования гликозидных связей сахарозы для образования стабильных кислоторастворимых форм фосфора в дрожжах непосредственно из ортофосфата.

С целью углубления этих исследований нам казалось целесообразным попытаться изучить механизм перехода стабильных кислоторастворимых форм фосфора в полифосфаты. К выяснению интересующего нас вопроса мы решили подойти следующим путем: в присутствии ДНФ ввести большое количество  $P^{32}$  во фракцию стабильного кислоторастворимого фосфора дрожжей, затем отмыть ДНФ и проследить за ходом последующего распределения  $P^{32}$  между отдельными фракциями фосфорных соединений. Предварительные опыты показали возможность полного удаления ДНФ из дрожжевых клеток путем промывания обычной питательной средой.

Окончательно нами была принята следующая постановка опыта. Заводские пекарские прессованные дрожжи, как и в предыдущих опытах (<sup>3</sup>), в первую очередь подвергались длительному фосфорному голоданию. Полученные таким образом дрожжи использовали как исходный материал для обогащения фосфором при временном присутствии ДНФ и  $P^{32}$  в среде, в связи с чем их переносили на питательную среду, содержащую ортофосфат, минеральные соли, сахарозу, витамины (<sup>7,6</sup>) и ДНФ в концентрации  $1 \cdot 10^{-4}$  М. Через 15 мин. в среду прибавляли  $P^{32}$  (0,5 мСi/л). После 1 часа выращивания в присутствии радиофосфора дрожжи отделяли центрифугированием, четырехкратно промывали большим объемом обычной питательной среды, содержащей ДНФ, и помещали на нерадиоактивную полную питательную среду, по-прежнему содержащую ДНФ. В этих условиях дрожжи находились 1 час 15 мин. (включая время, затраченное на промывание). Таким образом, в общей сложности в присутствии ДНФ дрожжи обогащались фосфором в течение 2,5 час, что дало возможность получить материал, содержащий  $P^{32}$  преимущественно во фракции стабильного кислоторастворимого фосфора. Небольшую часть этих дрожжей фиксировали, основную их массу отмывали от ДНФ питательной средой и далее обогащали фосфором на полной питательной среде без ДНФ и  $P^{32}$ , последовательно выделяя пробы для фиксации через 5, 10 и 30 мин. В указанные сроки

включено и время, затраченное на центрифугирование, необходимое для отделения дрожжей от среды. В течение всего опыта среду аэрировали.

Фиксирование дрожжей вели с помощью 95% спирта. После фиксации дрожжи многократно промывали спиртом, затем эфиром и окончательно высушивали в вакуум-эксикаторе.

В зафиксированных пробах дрожжей определяли отдельные формы фосфора и их удельную активность описанными ранее методическими приемами <sup>(3)</sup> с той только разницей, что кислоторастворимые полифосфаты определяли по лабильному фосфору бариевого осадка. Кроме того, в данном случае ввели определение лабильного фосфора АТФ методом ртутного осаждения. Результаты определений представлены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание различных форм фосфора и их удельная активность в дрожжах, обогащаемых фосфором при временном присутствии ДНФ и  $P^{32}$  в среде, и в дрожжах, выращиваемых на среде без фосфора

Условия опыта	Общий фосфор		Кислоторастворимый фосфор						Кислотонерастворимый фосфор	
			ортофосфат	общий лабильный	лабильный Ва-осадок	АТФ	стабильный	лабильный	стабильный	
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б

#### Рост на среде с фосфором (I)

Исходные, обедненные фосфором дрожжи	0,58	—	0,06	—	0,03	—	0,00	—	1,3	—	0,08	—	0,03	—	0,31	—
2,5 ч. с фосф. с ДНФ	0,90	59,2	0,23	44,5	0,04	0,0	0,00	—	1,2	0,0	0,23	185	0,03	0,0	0,33	0,3
2,5 ч. с фосф. +5 мин. без ДНФ	0,98	50,4	0,21	27,7	0,15	252	0,00	—	0,2	135	0,15	0,0	0,05	113	0,34	1,6
2,5 ч. с фосф. +10 мин. без ДНФ	1,19	39,0	0,38	12,1	0,07	97,2	0,02	74,2	1,1	172	0,22	33,2	0,11	192	0,37	7,6
2,5 ч. с фосф. +30 мин. без ДНФ	1,37	32,2	0,39	0,0	0,10	72,1	0,06	86,3	2,0	85,6	0,21	21,9	0,20	135	0,36	7,5

#### Рост на среде без фосфора (II)

Исходные, обогащенные фосфором дрожжи	2,55	26,3	0,23	10,0	0,92	28,5	0,90	27,3	1,7	14,9	0,48	22,7	0,49	26,9	0,40	27,5
5 мин. без фосфора	2,50	26,4	0,11	23,6	0,88	28,9	0,88	27,6	0,4	31,4	0,43	21,7	0,48	27,3	0,42	30,2
15 мин. без фосфора	2,44	26,7	0,10	32,0	0,85	28,0	0,82	28,2	3,0	32,9	0,42	22,8	0,47	27,6	0,45	28,9
30 мин. без фосфора	2,38	27,2	0,10	33,0	0,72	31,5	0,65	33,8	3,5	32,7	0,43	24,4	0,39	32,8	0,50	29,6

Примечания. а — содержание, б — удельная активность. Содержание отдельных форм фосфора выражено в процентах на сухой вес дрожжей (АТФ в мг-%). Удельная активность отдельных форм фосфора выражена в мк.Си  $P^{32}$  на 100 мг Р в случае (I) и на 1 мг в случае (II).

Полученные данные вновь показали, что в присутствии ДНФ возможно поступление  $P^{32}$  во фракцию ортофосфата и стабильного кислоторастворимого фосфора, хотя полностью тормозится его поступление во все другие фракции фосфорных соединений дрожжей. Сейчас же после удаления ДНФ наблюдается падение удельной активности стабильного кислоторастворимого фосфора до нуля с одновременным резким повышением удельной активности лабильного кислоторастворимого фосфора. В этот период начинает также возрастать удельная активность АТФ и кислотонерастворимых полифосфатов. Последующее падение удельной активности лабильного кислоторастворимого фосфора сопровождается дальнейшим ростом удельной активности АТФ и кислотонерастворимых полифосфатов. По-видимому, стабильный кислоторастворимый фосфор, после устранения влияния ДНФ, переходит в лабильный кислоторастворимый фосфор (не полифосфатов и не АТФ), который затем передается на АТФ, непосредственно обеспечивающую синтез кислотонерастворимых полифосфатов.

Следует отметить, что полученные нами данные для живых дрожжевых клеток находятся в согласии с некоторыми литературными данными <sup>(8-10)</sup>

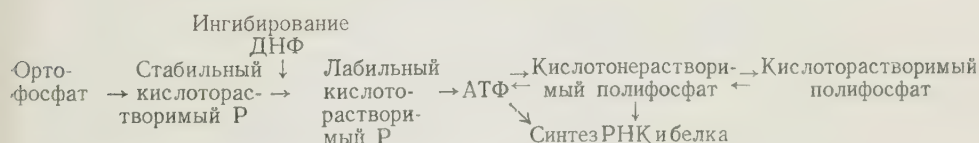
о возможности переброски фосфатной группы с АТФ на полифосфаты и обратно, полученными в опытах *in vitro*.

Нам представляется, что значение полифосфатов в жизнедеятельности микроорганизмов не ограничивается только тем, что в этой форме откладываются полноценные резервы энергии и фосфора, но не исключено, что синтез этих фосфорных соединений может быть рассмотрен как своеобразный механизм регенерации АДФ, столь необходимой для дыхания.

Во второй части настоящей работы мы предприняли попытку получить некоторые данные о механизме использования полифосфатов. Работами многих авторов (<sup>1, 2, 7, 11-15</sup>) давно была показана возможность использования полифосфатов для различных синтетических процессов организма, однако механизм их использования в этих процессах остался совершенно неизученным. Для обнаружения возможных промежуточных этапов этого процесса мы ставили опыты следующим образом: дрожжи, полученные путем 3-часового обогащения фосфором на радиоактивной (первые 10 мин.) и нерадиоактивной среде (остальное время), выращивали в оптимальных условиях роста, но на среде без фосфора, последовательно выделяя пробы для фиксирования после 5, 15 и 30 мин. роста. Как и раньше, в указанные сроки включено и время центрифугирования. Результаты определений представлены в табл. 1.

Как видно из аналитических данных, представленных в табл. 1, ортофосфат и лабильный фосфор АТФ исходных и обогащенных фосфором дрожжей обладали сравнительно небольшой удельной активностью. После перенесения их на среду без фосфора наблюдается немедленный рост удельной активности АТФ до уровня удельной активности полифосфатов. Этот факт может указывать на то, что фосфор полифосфатов в живой клетке может непосредственно передаваться на адениловую систему с последующим использованием для различных синтетических реакций. Вместе с тем, видимо, нельзя исключить и возможность непосредственного участия самих полифосфатов в некоторых синтетических процессах. В пользу этого может свидетельствовать довольно быстрый рост удельной активности ортофосфата, которая достигает уровня удельной активности полифосфатов уже через 15 мин.

На основании экспериментальных данных, представленных в этой работе и опубликованных ранее (<sup>11, 1-4, 6</sup>), можно дать следующую предположительную схему обмена полифосфатов:



Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
31 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Белозерский, И. С. Кулаев, Биохимия, **22**, 29 (1957). <sup>2</sup> И. С. Кулаев, А. Н. Белозерский, Биохимия, **22**, 587 (1957). <sup>3</sup> Е. Бухович, А. Н. Белозерский, Биохимия, **23**, 254 (1958). <sup>4</sup> А. Н. Белозерский, Доклад на 4-м Междунар. биохим. конгр., Вена, 1958. <sup>5</sup> P. Langen, E. Liss, Naturwiss., **45**, 191 (1958). <sup>6</sup> Е. Бухович, Изучение обмена полифосфатов у дрожжей, Кандидатская диссертация, М., 1958. <sup>7</sup> J. M. Wiame, J. Biol. Chem., **178**, 819 (1949). <sup>8</sup> O. Hoffmann-Ostenhof, J. Kenedy, et al., Biochim. et Biophys. Acta, **14**, 285 (1954). <sup>9</sup> A. Kornberg, S. R. Kornberg, E. S. Simms, Biochim. et Biophys. Acta, **20**, 215 (1956); S. R. Kornberg, Biochim. et Biophys. Acta, **26**, 294 (1957). <sup>10</sup> J. P. Ebel, G. Dirheimer, C. Rend. Soc. Biol., **151**, 979 (1957). <sup>11</sup> В. Б. Корчагин, О метафосфатах дрожжей и о химической природе волютина, Кандидатская диссертация, М., 1954; А. Н. Белозерский, Доклад на 3-м Междунар. биохим. конгр., Брюссель, 1955. <sup>12</sup> G. Schmidt, K. Seгаидarian et al., Biochim. et Biophys. Acta, **20**, 135 (1956). <sup>13</sup> T. Sall, S. Mudd, J. C. Davis, Arch. Biochem. and Biophys., **60**, 130 (1956). <sup>14</sup> F. G. Winder, J. M. Denny, J. Gen. Microbiol., **17**, 573 (1957). <sup>15</sup> S. Mudd, A. Yoshida, M. Koike, J. Bacteriol., **75**, 224 (1958).



Г. И. СЕМЕНЕНКО

## О ПРЕДШЕСТВЕННИКАХ ПУРИНОВ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ У ВЫСШИХ РАСТЕНИЙ

(Представлено академиком А. И. Опариным 14 X 1958)

Известно, что высшие и низшие организмы, за исключением некоторых бактерий, синтезируют нуклеиновые кислоты из простых веществ и не требуют для этого синтеза введения извне органических компонентов, входящих в состав РНК и ДНК.

При помощи меченых атомов установлено ( $^{1-7}$ ) и др.), что предшественниками пуринов нуклеиновых кислот в тканях многих животных и микроорганизмов могут быть  $\text{CO}_2$ , гликокол, формиат, лимоннокислый аммоний и некоторые другие вещества. Однако многие организмы могут использовать для синтеза нуклеиновых кислот экзогенные пурины и превращать экзогенный аденин в гуанин нуклеиновых кислот, а экзогенный гуанин — в нуклеокислотный аденин. При этом степень такого взаимопревращения у различных видов неодинакова ( $^{3-7}$ ). Все эти вопросы, имеющие весьма важное значение для изучения пути синтеза нуклеиновых кислот и его особенностей для различных организмов, мало изучены у высших растений.

В предлагаемой работе исследовалось накопление в проростках пшеницы и кукурузы пуринов в зависимости от источника азота в питательной среде, включение пуринов питательной среды в нуклеиновые кислоты проростков пшеницы и включение  $\text{C}^{14}$  гликокола в пурины нуклеиновых кислот при прорастании и созревании семян пшеницы и овса.

Для изучения первого вопроса семена яровой пшеницы Народная и кукурузы Харьковская 23 проращивались на увлажненном песке, в темноте при  $20^\circ$ . Затем 4-дневные проростки пшеницы и 6-дневные кукурузы отделялись от эндоспермов и помещались в сосуды для водной культуры на питательный раствор Гельригеля  $1/2$  нормы. При этом в отдельных вариантах опыта  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в растворе Гельригеля заменялся эквимоллярным количеством других форм азота, а соответствующее количество кальция вносилось в питательную среду в форме  $\text{CaCl}_2$ . В питательной среде опыта, где источником азота был кислотный гидролизат РНК (об условиях гидролиза сказано ниже), уравнивалось также содержание фосфора. Во все сосуды вносилась глюкоза из расчета 1 г на литр питательного раствора. Опыт проводился в отсутствие света при  $22^\circ$ .

Продолжительность опыта 4 суток, питательные растворы в сосудах менялись через каждые 24 часа. Контролем служили проростки, которые выращивались на дистиллированной воде с эндоспермами. В день постановки опыта была взята исходная проба проростков для определения содержания пуринов. По окончании опыта проростки тщательно промывались водой, фиксировались горячим спиртом и высушивались при  $70^\circ$  до постоянного веса. В сухом материале проростков определялось содержание азота пуринов по методу, описанному А. Н. Белозерским и Н. И. Проскуряковым<sup>(8)</sup>. Учитывалось также содержание общего азота и сухой вес проростков. Результаты анализа приведены в табл. 1.

Содержание пуринов в проростках пшеницы и кукурузы в зависимости от формазота питательной среды

Форма азота в питательной среде	Пшеница			Кукуруза	
	сух. вес 100 про- ростков, г	азот пуринов	общий азот	сух. вес 100 про- ростков, г	азот пу- ринов, мг на 100 про- ростков
		мг на 100 про- ростков			
Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,561	2,35	32,58	3,685	13,41
NH <sub>4</sub> Cl	0,532	2,58	31,65	—	—
Гликокол	0,594	6,09	33,60	3,252	19,57
Аденин	0,598	3,10	30,92	3,177	12,01
Кислотный гидролизат РНК	0,593	4,64	30,85	3,759	15,26
Проростки с эндосперма- ми (контроль)	1,112	6,22	46,09	5,935	26,58
Исходная проба	0,469	2,63	25,11	3,107	12,40

Наиболее высокое содержание пуринов обнаружено в проростках пшеницы и кукурузы, в которых не были отделены эндоспермы. Из числа испытанных азотных соединений в питательной среде лучшим источником для синтеза пуринов в проростках пшеницы и кукурузы, в которых были отделены эндоспермы, оказался гликокол. Значительно увеличивалось количество пуринов по сравнению с исходной пробой в проростках на питательной среде с гидролизатом РНК. Следовательно, проростки пшеницы и кукурузы поглощали из питательной среды пурины РНК.

Препарат аденина поглощался из питательной среды в наших опытах проростками пшеницы и не поглощался проростками кукурузы.

Для изучения возможности включения пуринов, поглощенных из питательной среды, в нуклеиновые кислоты проростков пшеницы мы использовали в качестве источника пуринов кислотный гидролизат РНК, меченной C<sup>14</sup>.

Нуклеиновую кислоту выделяли из дрожжей <sup>(8)</sup>, которые выращивались на среде Геннеберга, содержащей гликокол, меченный C<sup>14</sup> по карбоксильной группе 300 мКи/л. Выделенная РНК содержала 9,39% фосфора и 9,80% азота. Радиоактивность 5 мг ее сухого порошка на счетчике типа МСТ-17 составляла 160 имп/мин. Навеска 150 мг радиоактивной РНК гидролизировалась 85% муравьиной кислотой 2 часа в запаянных ампулах в автоклаве при 120°.

Гидролизат выпаривался при пониженном давлении досуха, остаток растворялся в 1 мл 0,5 N HCl и вносился в сосуды для водной культуры с раствором Гельригеля 1/6 нормы. Объем сосудов 0,5 л. В эти сосуды высаживались четырехдневные проростки пшеницы с эндоспермами и без эндоспермов и выращивались в течение 3 суток на свету. По окончании опыта проростки тщательно промывались водой, фиксировались горячим спиртом и высушивались до постоянного веса при 70°. Сухое вещество проростков было радиоактивным.

Для обнаружения включения пуринов гидролизата РНК в нуклеиновые кислоты проростков, сухое вещество проростков 3 раза экстрагировалось 5% трихлоруксусной кислотой на льду для удаления свободных пуринов и кислоторастворимых нуклеозидов и нуклеотидов <sup>(7)</sup>, промывалось спиртом, эфиром и высушивалось при комнатной температуре. Затем гидролизировалось 2 часа смесью 1 N HCl и 10 N муравьиной кислоты. Пурины из гидролизата осаждались закисью меди по методу, описанному А. Н. Белозерским и Н. И. Проскуряковым <sup>(8)</sup>. В навеске сухого порошка закиси меди определялась радиоактивность пуринов на счетчике типа МСТ-17.

В результате приведенного опыта в пуриновых веществах нуклеиновых кислот проростков, которые выращивались без эндоспермов на питательном растворе в присутствии гидролизата радиоактивной РНК, была обнаружена слабая радиоактивность: 112 имп/мин на 1 г сухого вещества при радиоактивности 1 г сухого вещества проростков 700 имп/мин. В пуринах нуклеиновых кислот проростков, которые выращивались на том же питательном растворе с эндоспермами, радиоактивность не была обнаружена.

В последующих опытах изучалось включение  $C^{14}$  гликокола в пурины нуклеиновых кислот проростков пшеницы и созревающих семян пшеницы и овса. Четырехдневные проростки пшеницы с эндоспермами и без эндоспермов помещались в сосуды для водной культуры на растворе Гельригеля  $1/6$  нормы. В сосуды вносился меченный  $C^{14}$  по карбоксильной группе гликокол из расчета 100 мКи/л. Опыт проводился на свету. Пробы для анализа

Таблица 2

Включение  $C^{14}$  гликокола в пурины нуклеиновых кислот проростков пшеницы, выращиваемых на радиоактивном растворе (в имп/мин на 1 г сухого вещества)

	24 часа	72 часа
Проростки с эндоспермами	208	752
Проростки без эндоспермов	1670	4720

брались через 24 и 72 часа после внесения гликокола. Фиксация и обработка материала, гидролиз его и осаждение пуринов из гидролизата закисью меди, а также измерение радиоактивности пуринов проводилось, как описано выше. Результаты приведены в табл. 2. Данные табл. 2 свидетельствуют об интенсивном включении  $C^{14}$  гликокола в пурины нуклеиновых кислот проростков, которые выращивались на питательном радиоактив-

ном растворе без эндоспермов. Следовательно, при прорастании семян пшеницы проростки могут использовать гликокол в качестве предшественника в синтезе пуринов нуклеиновых кислот.

Сравнительно слабая радиоактивность пуринов из проростков, которые выращивались на том же питательном растворе с эндоспермами, объясняется, очевидно, тем, что они могли использовать для синтеза пуринов гликокол запасных белков эндосперма.

Для разделения пуринов был использован метод хроматографии на фильтровальной бумаге. Из молодых радиоактивных проростков была выделена РНК<sup>(8)</sup>. Выделенная РНК гидролизовалась концентрированной муравьиной кислотой путем автоклавирования при 120° в запаянных пробирках 2 часа.

Гидролизат упаривался при пониженном давлении досуха, а остаток растворялся в 1 мл 1 N HCl. Профильтрованный раствор употреблялся для разделения пуринов путем хроматографии на фильтровальной бумаге. После испытания ряда растворителей лучшим из них для восходящей хроматограммы в наших опытах оказалась смесь, состоящая из изоамилового спирта, этилового спирта и водного раствора 0,05 N NaOH в соотношении 4 : 5 : 1<sup>(9, 10)</sup>. В качестве «свидетелей» были использованы чистые препараты аденина и гуанина. Для определения положения пуринов на хроматограмме использовали метод Вишера и Чаргасса<sup>(11)</sup>.

Выявленные на хроматограмме пятна аденина и гуанина вырезались, и на счетчике типа МСТ-17 определялась их радиоактивность. Оба пурина были радиоактивными. Радиоактивность пятна аденина составляла 18 имп/мин, а гуанина 21 имп/мин сверх фона (фон 16 имп/мин), что при пересчете на 1 г сухого вещества соответственно составляет для аденина 900 имп/мин, для гуанина 1050 имп/мин.

По условиям примененного нами гидролиза РНК концентрированной муравьиной кислотой от РНК освобождались и пиримидиновые основания<sup>(12, 13)</sup>. Пятна их проявились на хроматограмме и были радиоактивны. Однако у нас не было пиримидинов — «свидетелей» и поэтому утверждать, какие были пиримидины на хроматограмме, не представляется возможным.



Постановка опыта по выяснению возможности включения  $C^{14}$  гликокола в пуриновые основания нуклеиновых кислот созревающих семян заключается в следующем.

Растения яровой пшеницы сорта Артемовка и овса Харьковский 596 на опытном участке опрыскивались питательным раствором Гельригеля  $1/6$  нормы, в который вносился радиоактивный гликокол в количестве 100 мКи/л. Опрыскивание растений производилось через 5 дней после цветения. Спустя 2 суток стебли опрысканных растений срезались под водой и помещались на 48 час. в тот же радиоактивный раствор — для большей гарантии поступления  $C^{14}$  гликокола в зерно. Полученные зерна были радиоактивными.

Методика фиксации и обработки материала, а также определения радиоактивности пуринов в навеске осадка медного порошка применялась такая же, как и для определения радиоактивности пуринов проростков пшеницы.

Результаты анализа показали, что  $C^{14}$  гликокол включается в пурины нуклеиновых кислот и при созревании семян пшеницы и овса. Радиоактивность пуринов нуклеиновых кислот семян пшеницы составляла 400, а овса 142 имп/мин.

Приведенные опыты позволяют сделать следующее заключение.

Введенные в питательный раствор пурины поглощаются проростками пшеницы и кукурузы (табл. 1). Однако проростки пшеницы не используют введенные пурины в обычном пути синтеза нуклеиновых кислот, что подтверждается отсутствием радиоактивности пуринов нуклеиновых кислот из проростков пшеницы, которые выращивались с эндоспермами на питательном растворе с радиоактивным гидролизатом РНК, и весьма слабой радиоактивностью пуринов нуклеиновых кислот у проростков, выращиваемых на том же питательном растворе без эндоспермов.

Присутствие в питательной среде гликокола в качестве единственного источника азота приводит к тому, что в проростках пшеницы и кукурузы происходит синтез пуринов в отсутствие света.

Меченный  $C^{14}$  гликокол включается в аденин и гуанин РНК проростков пшеницы и в пурины нуклеиновых кислот созревающих семян пшеницы и овса.

Очевидно, гликокол является одним из существенных предшественников в синтезе пуринов нуклеиновых кислот высших растений, как и пуринов нуклеиновых кислот тканей животных и микроорганизмов.

Харьковский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило  
27 II 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. W. Barnes, R. Schoenheimer, J. Biol. Chem., **151**, 123 (1943).  
<sup>2</sup> J. C. Sonne, J. M. Buchanan, A. M. Delluva, J. Biol. Chem., **173**, 69 (1948).  
<sup>3</sup> J. M. Buchanan, J. C. Sonne, A. M. Delluva, J. Biol. Chem., **173**, 81 (1948).  
<sup>4</sup> P. Reichard, J. Biol. Chem., **179**, 773 (1949). <sup>5</sup> П. Рейхард, Сборн. Нуклеиновые кислоты, ИЛ, 1957, стр. 223. <sup>6</sup> Дж. Браун, П. Ролл, Сборн. Нуклеиновые кислоты, ИЛ, 1957, стр. 275. <sup>7</sup> L. D. Hamilton, Ann. N. Y. Acad. Sci., **56**, 961 (1953). <sup>8</sup> А. Н. Белозерский, Н. И. Проскуряков, Практическое руководство по биохимии растений, 1951. <sup>9</sup> И. А. Сытинский, Сборн. Хроматография, Л., 1956, стр. 159. <sup>10</sup> М. П. Фомина, там же, стр. 168. <sup>11</sup> F. Vischer, F. Chargass, J. Biol. Chem., **176**, 703, 715 (1948). <sup>12</sup> Дж. Дэвидсон, Биохимия нуклеиновых кислот, ИЛ, 1952. <sup>13</sup> Г. Уайатт, Сборн. Нуклеиновые кислоты, ИЛ, 1957, стр. 443.

Член-корреспондент АН СССР Н. М. СИСАКЯН и Н. А. ГУМИЛЕВСКАЯ

## О НУКЛЕОТИДНОМ СОСТАВЕ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ ТУТОВОГО ШЕЛКОПРЯДА (*BOMBYX MORI* L.)\*

Ранее нами было установлено, что содержание нуклеиновых кислот у тутового шелкопряда в процессе метаморфоза подвергается существенным изменениям <sup>(1)</sup>. Процессы гистолиза и дифференциации тканей сопровождаются нарастанием содержания нуклеиновых кислот. Новые перспективы в изучении нуклеиновых кислот открылись перед исследователями в связи с установлением биологической и химической специфичности этой группы веществ <sup>(2, 3)</sup>. Одним из проявлений химической специфичности нуклеиновых кислот является специфичность их состава, т. е. характер соотношения пуриновых и пиримидиновых оснований в рибонуклеиновой (РНК) и дезоксирибонуклеиновой (ДНК) кислотах. Исследованиями, проведенными на микроорганизмах и животных, установлено, что ДНК различного происхождения имеют различный нуклеотидный состав при наличии общих для всех ДНК закономерностей состава <sup>(4-6)</sup>. На основании этого было сформулировано положение о видовой специфичности ДНК.

Изучение нуклеотидного состава РНК (*in toto*) различного происхождения вскрыло общие закономерности нативного состава РНК <sup>(7)</sup>, подтвержденные в дальнейшем другими работами. Данные по составу РНК животных и растений весьма малочисленны <sup>(8)</sup>, а в нуклеотидном составе РНК микроорганизмов существенных различий не обнаружено <sup>(5)</sup>, так что вопрос о видовой специфичности РНК пока остается открытым.

В настоящей работе приводятся данные по изучению нуклеотидного состава РНК тутового шелкопряда. При этом следует отметить, что состав нуклеиновых кислот насекомых почти не изучен. Имеются лишь единичные сведения о составе ДНК саранчи <sup>(9)</sup>.

Работа проводилась с тутовым шелкопрядом на разных стадиях его метаморфоза. Куколки фиксировались ацетоном. Яйца, формирующиеся во второй половине метаморфоза в теле самок, извлекались, промывались дистиллированной водой, фиксировались ацетоном и исследовались отдельно. Ацетоновые препараты куколок содержали 2—2,5% нуклеиновых кислот, яйца 3%. Нуклеотидный состав РНК исследовался *in toto* (суммарно без предварительного выделения) методом количественной хроматографии на бумаге и спектрофотометрии.

Отмывка кислоторастворимых соединений, гидролиз РНК, экстракция и гидролиз ДНК, хроматография, идентификация, спектрофотометрия и расчет нуклеотидов РНК и оснований ДНК производились по способу, описанному в литературе <sup>(10)</sup>. Нами были внесены следующие изменения, обусловленные особенностями исходного материала:

1. В связи с низким содержанием нуклеиновых кислот фракция мононуклеотидов РНК перед хроматографированием упаривалась в вакуум-эксикаторе досуха, сухой остаток растворялся в 2 мл дистиллированной воды, на хроматограмму наносилось 60 мкл.

\* Экспериментальные данные были доложены на Симпозиуме по биохимии насекомых IV Международного биохимического конгресса в Вене 3 X 1958 г.

II. Мочевая кислота, присутствующая в исходном материале, была обнаружена и идентифицирована во фракции мононуклеотидов РНК; при хроматографировании в системе растворителей бутанол — этанол — буфер (ацетатно-аммонийный рН 3,8) (4 : 1 : 2) и изомасляная кислота —  $\text{NH}_3$  — вода (330 : 5 : 165) она располагается вместе с уридиловой кислотой (рис. 1), поэтому уридиловая кислота определялась отдельно после разделения в растворителе изопропанол —  $\text{HCl}$  — вода (80 : 10 : 10), где она хорошо отделяется от остальных нуклеотидов и мочевой кислоты.

III. Для разделения оснований ДНК использовался растворитель изопропанол —  $\text{HCl}$  — вода (<sup>9</sup>).

Вышеописанным методом в РНК тутового шелкопряда в процессе метаморфоза были обнаружены, идентифицированы и определены в молярных процентах четыре нуклеотида: гуаниловая, адениловая, уридиловая и цитидиловая кислоты.

Результаты экспериментальных исследований представлены в табл. 1.

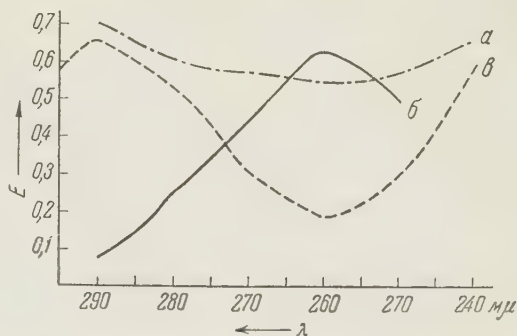


Рис. 1. Спектры поглощения в ультрафиолетовых лучах элюатов в 1 М фосфатном буфере рН 7. а — уридиловая кислота в системе растворителей этанол — бутанол — буфер и изомасляная кислота —  $\text{NH}_3$  — вода, б — уридиловая кислота в изопропиловом спирте, в — мочевая кислота в изопропиловом спирте

Таблица 1

Нуклеотидный состав РНК куколок тутового шелкопряда

Дни метаморфоза	Объект	Нуклеотиды, мол. %				$\frac{\Gamma + \Upsilon}{\text{А} + \text{Ц}}$	$\frac{\Gamma + \text{Ц}}{\text{А} + \Upsilon}$	$\frac{\text{Пур.}}{\text{Пир.}}$
		гуанили- вая (Г)	аденило- вая (А)	цитидило- вая (Ц)	уридило- вая (У)			
1-й	Самцы	27,5	25,3	24,5	22,4	1,00	1,08	1,12
	Самки	26,1	26,7	23,1	23,9	1,00	0,97	1,12
3-й	Самцы	23,6	27,6	22,5	26,1	0,99	0,86	1,05
	Самки	26,8	26,2	23,3	24,2	1,04	0,96	1,11
5-й	Самцы	24,3	28,0	21,5	26,1	1,02	0,84	1,09
	Самки	—	—	—	—	—	—	—
Без разделения		26,1	27,2	22,4	24,1	1,01	0,94	1,14
7-й	Без разделения	26,6	27,1	20,9	25,3	1,08	0,90	1,16
9-й	Самцы	23,8	28,7	21,4	26,0	0,99	0,83	1,10
	Самки	23,9	27,1	23,1	25,8	0,99	0,88	1,04
Без разделения		24,5	29,1	21,8	24,5	0,96	0,86	1,16
10-й	Яйца из куколок	25,1	29,7	18,8	26,1	1,05	0,78	1,21

Из этих данных видно, что изученная РНК обнаруживает общие закономерности, присущие нативному составу РНК, открытые в лаборатории Чаргаффа (<sup>7</sup>). Количество 6-кетогрупп равно количеству 6-аминогрупп, т. е. молярное содержание гуаниловой + уридиловой кислот равно содержанию адениловой + цитидиловой ( $\frac{\Gamma + \Upsilon}{\text{А} + \text{Ц}} = 1$ ). В силу этой общей закономерности все РНК могут быть только трех типов: с преобладанием гуаниловой и цитидиловой над адениловой и уридиловой (ГЦ-тип), тетрануклеотидный



тип и с преобладанием адениловой и уридилловой над гуаниловой и цитидиловой кислотами (АУ-тип). В отличие от РНК микроорганизмов <sup>(5)</sup>, являющейся ГЦ-типа, по нашим данным, РНК шелкопряда АУ-типа и постоянно в процессе метаморфоза остается таковой, несмотря на небольшие колебания в содержании отдельных нуклеотидов. Величина отношения пуринов к пиримидинам также не столь высока, как у РНК микроорганизмов. Однако увеличение концентрации щелочи при гидролизе РНК не привело к повышению содержания пуринов.

Содержание ДНК в шелкопряде в целом сравнительно низкое, в результате чего возникают методические трудности при определении ее состава. Поэтому изучение состава ДНК шелкопряда было ограничено пока исследованием яиц, взятых из тела самок-куколок. Получены следующие данные: гуанин 22,5%, аденин 28,6%, цитозин 21,9%, тимин 27,2%,  $\frac{Г}{Ц} = 1,05$ ,  $\frac{А}{Т} = 1,05$ ,  $\frac{\text{пурины}}{\text{пиримидины}} = 1,04$ ,  $\frac{Г+Ц}{А+Т} = 1,79$ . В составе ДНК шелкопряда также обнаруживаются общие закономерности состава нативной ДНК, открытые в лаборатории Чаргаффа <sup>(3)</sup>, т. е. молярное содержание аденина равно содержанию тимина, а молярное содержание гуанина равно содержанию цитозина, сумма же пуринов равна сумме пиримидинов. Отсюда следует, что ДНК различного происхождения могут отличаться друг от друга величиной  $\frac{Г+Ц}{А+Т}$ . ДНК шелкопряда, как и все изученные ДНК животных, АТ-типа <sup>(4)</sup> и мало чем отличается от ДНК саранчи <sup>(9)</sup>, спермы рыб <sup>(11)</sup> и вируса полиэдра тутового шелкопряда <sup>(12)</sup>.

Однако необходимы дальнейшие исследования состава РНК насекомых, чтобы доказать или опровергнуть наличие существенных различий РНК насекомых от РНК других животных — отличий, обнаруженных в нашей работе.

Институт биохимии им. А. Н. Баха  
Академии наук СССР

Поступило  
22 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. М. Сисакян, Н. А. Гумилевская, Биохим., 21, 810 (1956). <sup>2</sup> O. T. Avery, C. M. MacLeod, M. McCarty, J. Exp. Med., 79, 137 (1944). <sup>3</sup> E. Chargaff, Experientia, 6, 201 (1950). <sup>4</sup> E. Chargaff, The Nucleic Acids, N. Y., 1, 1955, p. 307. <sup>5</sup> А. С. Спирин, А. Н. Белозерский, Н. В. Шугаева, Б. Ф. Ванюшин, Биохим., 22, 744 (1957). <sup>6</sup> Ki Yong Lee, E. Barbu, C. R. Soc. Biol., 150, 865 (1956). <sup>7</sup> D. Elson, E. Chargaff, Biochim. et Biophys. Acta, 17, 367 (1955). <sup>8</sup> B. Magasanik, The Nucleic Acids, N. Y., 1, 1955, p. 373. <sup>9</sup> G. R. Wyatt, Biochem. J., 48, 584 (1951). <sup>10</sup> А. С. Спирин, А. Н. Белозерский, Биохим., 21, 768 (1956); ДАН, 113, 650 (1957). <sup>11</sup> C. F. Emanuel, I. L. Chaikoff, Biochem. Biophys. Acta, 28, 550 (1958). <sup>12</sup> G. R. Wyatt, J. Gen. Physiol., 36, 201 (1952).

Член-корреспондент АН СССР Н. М. ЭМАНУЭЛЬ, Л. П. ЛИПЧИНА,  
И. И. ПЕЛЕВИНА и Т. Э. ЛИПАТОВА

**ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ПОДАВЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ  
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ФЕРМЕНТОВ  
В ОПУХОЛЕВЫХ КЛЕТКАХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИНГИБИТОРОВ  
ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ**

На протяжении многих лет идея об избирательном торможении ферментативных процессов в опухолевых клетках привлекает внимание исследователей, в качестве рационального принципа химиотерапии рака (<sup>1</sup>).

В работе (<sup>2</sup>) нами была установлена возможность торможения и обратного развития лейкоза у мышей под влиянием нетоксичных ингибиторов цепных окислительных реакций (бутилоксианизол, ионол, пропилгаллат).

Исходя из современных представлений о радикальном механизме окислительно-восстановительных процессов, мы имели основания предположить, что одной из возможных причин противоопухолевого действия указанных выше препаратов как раз и является избирательное подавление ими активности окислительно-восстановительных ферментов опухолевых клеток. Вследствие этого подавления нарушаются процессы образования макроэргических соединений, столь необходимых для осуществления интенсивных биосинтезов, свойственных неопластическому росту. В настоящей работе изложены экспериментальные данные, подтверждающие правильность выказанного предположения.

Как известно, процессы дегидрирования являются важнейшей ступенью в цепи окислительно-восстановительных реакций. Поэтому прежде всего следовало выяснить, подавляется ли при воздействии ингибиторов цепных окислительных процессов активность дегидраз.

Исследования, проведенные *in vitro*, на опухолевых клетках и экстрактах опухолевых тканей с метиленовой синью в пробирках с агар-агаром (рН 7,0) (<sup>3,4</sup>) и по методике Тунберга (рН 7,2), показали, что при воздействии пропилгаллата (нормальный пропиловый эфир галловой кислоты) действительно происходит подавление активности всей совокупности дегидраз, участвующих в окислительно-восстановительных процессах. Метиленовая синь, которая в отсутствие пропилгаллата обесцвечивается, переходя в лейкооснование, при прибавлении пропилгаллата, при тех же условиях, совершенно не обесцвечивается. Концентрация препарата в этих опытах составляла 0,75 и 0,15%.

Опыты по воздействию пропилгаллата, взятого в 0,75% концентрации, на активность дегидраз в экстрактах здоровых тканей (печень, селезенка) показали лишь частичное ингибирующее действие препарата. При 0,15% концентрации препарата наблюдалось практически полное отсутствие ингибирующего действия на активность дегидраз здоровых клеток. Метиленовая синь в присутствии 0,15% раствора пропилгаллата полностью обесцвечивалась, и лишь скорость этого процесса несколько уменьшалась в то время, как активность дегидраз опухолевых клеток пропилгаллатом, взятым в той же концентрации полностью подавлялась.

Различия в отношении к пропилгаллату между опухолевыми и здоровыми клетками отчетливо проявляются также и при выключении одной из дегидраз — сукциндегидразы путем торможения малонатом натрия. Эксперименты проводились с метиленовой синью по методике Тунберга (рН 7,2).

К выводу об избирательном подавлении активности окислительно-восстановительных ферментов приводят и цитохимические исследования действия пропилгаллата на ферментные системы биологического окисления.

В качестве объекта исследования были выбраны ферменты сукциноксидазной системы. Активность сукциндегидразы и некоторых последующих ферментов этой системы определяли по восстановлению метиленовой сини по Роскину (4) в присутствии сукцината натрия. Активность цитохромоксидазы завершающего окислительного фермента сукциноксидазного комплекса определяли по Греффу (5) с образованием индофенолового синего.

Эксперименты проводились с асцитным раком Эрлиха у мышей, лейкозом у черных мышей линии С-57 (штамм ЛА), акридиновой саркомой у мышей, опухолью Браун — Пирс у кроликов.

Клетки асцитного рака и измельченные ткани других опухолей инкубировались в течение 30 мин. в 0,75; 0,15 и 0,075% растворах пропилгаллата. В качестве растворителей использовались физиологический раствор или фосфатный буфер с рН 7,2. Контролем являлись опухолевые клетки, инкубированные в физиологическом растворе или соответствующем буфере.

Активность цитохромоксидазы в параллельных контрольных опытах ингибировалась 0,01% цианидом; сукциндегидраза инактивировалась нагреванием опухолевых тканей до 56°.

Все определения производили в клеточных мазках и срезах.

Пропилгаллат в 0,75; 0,15 и 0,075% концентрациях полностью подавляет активность сукциндегидразы в клетках всех исследованных опухолей; метиленовая синь в клетках, обработанных пропилгаллатом, не обесцвечивается на протяжении всего периода наблюдения (24 часа). Та же картина наблюдается для клеток, в которых сукциндегидраза инактивировалась нагреванием. Активность фермента после отмывания физиологическим раствором инкубированной в пропилгаллате измельченной опухолевой ткани не восстанавливается. В опухолевых клетках, не обработанных пропилгаллатом (контроль), переход метиленовой сини в лейкооснование (обесцвечивание клеток) протекает за 1,5—3,5 часа.

Эти различия во времени обесцвечивания связаны с природой опухоли. С наибольшей скоростью метиленовая синь обесцвечивается в клетках опухоли Браун — Пирс, с наименьшей — в клетках лейкозной ткани; промежуточное место занимают клетки асцитного рака. Рис. 1 иллюстрирует подавление активности сукциндегидразы в клетках асцитного рака Эрлиха.

Цитохромоксидаза выявляется в цитоплазме клеток в виде четко контурированных зерен синего цвета. Количество зерен в клетках различных опухолей варьирует. Больше всего зерен в клетках опухоли Браун — Пирс. Имеется связь между количеством зерен и скоростью обесцвечивания метиленовой сини. Другими словами, имеется связь между активностью ряда ферментов комплекса сукциноксидазы, в том числе сукциндегидразы, и активностью цитохромоксидазы.

В клетках всех изученных опухолей, обработанных 0,75% раствором пропилгаллата, гранулы отсутствуют (см. рис. 2). Та же картина отмечается при ингибировании цитохромоксидазы цианидом. Подавление активности цитохромоксидазы 0,75% раствором пропилгаллата является обратимым процессом. При отмывании измельченной опухолевой ткани физиологическим раствором активность цитохромоксидазы восстанавливается, в цитоплазме клеток вновь выявляются гранулы. Практически полное подавление активности цитохромоксидазы наблюдается также при обработке опухолевых клеток раствором пропилгаллата меньших концентраций



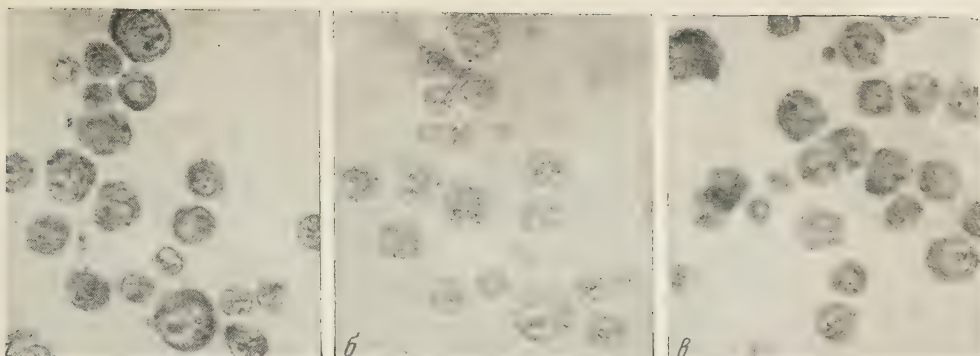


Рис. 1. Подавление активности сукциндегидразы в клетках асцитного рака Эрлиха. Об. имм. 60, ок.  $5\times$ , *а* — клетки, окрашенные метиленовой синью (начало реакции), *б* — те же клетки через 2 часа (полное обесцвечивание метиленовой сини), *в* — эффект подавления активности сукциндегидразы пропилгаллатом (метиленовая синь не обесцветилась спустя 24 часа после начала опыта)

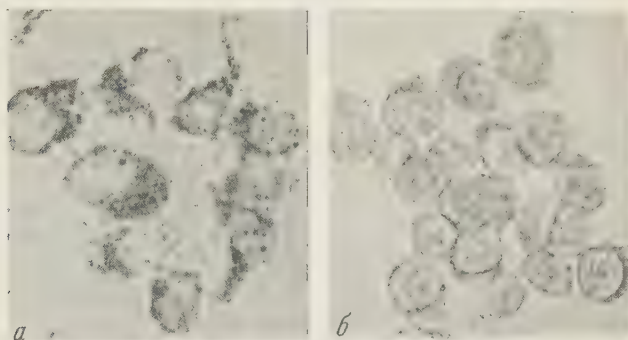


Рис. 2. Подавление активности цитохромоксидазы в клетках опухоли Браун—Пирс. Об. имм. 60, ок.  $5\times$ , *а* — многочисленные гранулы в цитоплазме; *б* — подавление активности цитохромоксидазы пропилгаллатом (гранулы не выявляются)

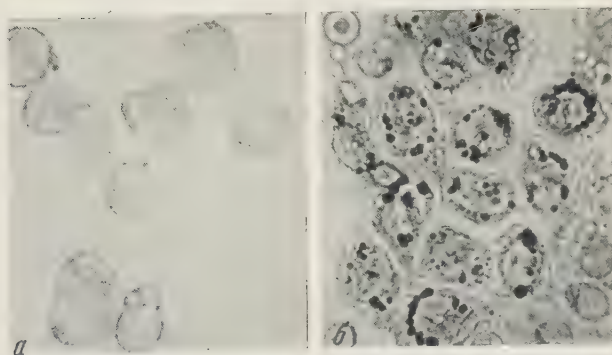


Рис. 3. Избирательное действие 0,15% раствора пропилгаллата на клетки опухоли Браун — Пирс. Об. имм. 60, ок.  $5\times$ , *а* — гранулы отсутствуют (активность цитохромоксидазы подавлена), *б* — клетки селезенки с отчетливо выраженными гранулами (активность фермента не подавляется)

## МОРФОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Т. М. ПОКРОВСКАЯ

### ЭТАПЫ ФОРМИРОВАНИЯ КУСТА ЛУГОВОГО КЛЕВЕРА В УСЛОВИЯХ МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 22 X 1958)

Возрастно-биологические особенности лугового или красного клевера (*Trifolium pratense* L.) следует изучать не с точки зрения календарного возраста особи, т. е. срока от прорастания семени, а с точки зрения возрастной (<sup>1</sup>), проявляющейся в возрастно-морфологических этапах — этапах формирования куста.

Под этапами формирования куста автор понимает последовательную смену возрастно-биологических особенностей — от прорастания до полного отмирания особи, или до состояния обособившихся дочерних организмов вегетативного происхождения, клона, — проявляющуюся в изменении внешнего облика растения, в его морфологии. Наблюдения показывают, что в условиях культуры и на пастбищах, при интенсивном выпасе скота, может происходить смена 2—3 этапов формирования куста клевера в течение одного вегетационного периода, а в условиях суходольных лугов куст клевера может находиться в течение 2—3 лет, а иногда и более, на одном этапе формирования. Несомненно, такое быстрое прохождение возрастно-морфологических этапов сказывается на хозяйственном использовании клеверищ и пастбищ. Выделяя различные этапы формирования куста клевера, мы базировались на основных положениях, выявленных при изучении возрастных особенностей травянистых многолетников (<sup>2</sup>) и плодовых деревьев (<sup>3</sup>). Этапы формирования куста клевера следует выделять во второй половине вегетационного периода (август), когда они хорошо выражены. Морфологическими показателями этапов формирования куста лугового клевера являются состояние верхушечной почки, а также главного корня, и наличие боковых генеративных побегов и придаточных корней разных порядков. Нами выделяются шесть этапов формирования куста лугового клевера.

Первый этап формирования куста лугового клевера ограничивается ювенильным и отчасти предгенеративным периодами развития растений и длится 1—2 года. Растение представляет собой на этом этапе маленькую розетку листьев, длина оси I порядка обычно не превышает 0,5 см. Количество образовавшихся за вегетационный период листьев, включая семядоли и ювенильный лист, равно 7—10, кроме того, наблюдается от 3 до 5 зачатков листьев на конусе нарастания. Верхушечная почка во всех условиях остается вегетативной (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>). Кущение не наблюдается, хотя почки возобновления имеются в пазухах всех листьев, включая часто и семядоли, и ювенильный лист. Размер почек не превышает 0,5 см. Характерно отсутствие придаточных корней. Главный корень хорошо развит.

Второй этап формирования куста красного клевера свойствен предгенеративному периоду развития растения. Он длится 1—3 года. Растение в это время представляет собой крупные розетки, в пазухах листьев которых находятся укороченные побеги или почки. Пазушные почки достигают размера 2—3 см, являясь сильно укороченными побегами. На них можно различать 10—14 узлов. Ось I порядка равна в длину 0,7—0,8 см, на

ней можно различать до 21 узла, из которых примерно 7—10 узлов несут отмершие листья, а на конусе нарастания имеется 4—5 зачатков листьев. Кущение происходит за счет укороченных побегов, находящихся в пазухах зимовавших листьев или в пазухах листьев данного года. Главный корень хорошо выражен. В основании розетки имеется небольшое число придаточных корней (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Каждый придаточный корень развивается на оси I порядка в пазухе листа, выше пазушной почки примерно на 1 мм. Развитие бокового побега и придаточного корня строго коррелировано во времени. Если наблюдаются благоприятные условия для развития придаточных корней (влажный, рыхлый поверхностный слой почвы и т. п.), то отмечается угнетение пазушной почки, находящейся под придаточным корнем, и наоборот, при чрезмерном развитии генеративных побегов II порядка (при повышенной дозе органо-минеральных удобрений) наблюдается почти полное отсутствие придаточных корней на оси I порядка.

Третий этап формирования куста лугового клевера, или «начально-генеративный» этап, характеризуется наличием ясно выраженных боковых (генеративных) побегов, которые немногочисленны, в среднем 1—3 (до 5 в естественных условиях и до 20 в условиях полевой культуры). Третий этап формирования куста длится от 1 до 3 лет в естественных условиях и только 1 год в условиях культуры. На оси I порядка наблюдается 27 узлов, на боковых генеративных побегах 12—14 узлов, из них скученных 3—5. В отдельных случаях насчитывается до 17 узлов (например, на «изросших» побегах II порядка с заложенным осенью соцветием). Придаточные корни у дикорастущих клеверов хорошо развиты и приурочены, главным образом, к оси I порядка. У культурных особей отмечалось сравнительно незначительное развитие придаточных корней (вплоть до полного отсутствия), что, очевидно, объясняется чрезмерным развитием генеративных побегов.

Четвертый этап формирования куста лугового клевера охватывает генеративный период жизни растения. На данном этапе имеется большое количество генеративных побегов (до 20), главным образом II и реже III порядков, при одновременном существовании верхушечной почки. На конусе нарастания отмечается 3 зачатка листьев и значительное погружение его («втягивание» до 0,5 см), что может быть связано с прекращением роста оси I порядка. Главный корень морфологически выражен хорошо, хотя наблюдается отмирание первичной ксилемы, иногда это явление может начаться на III этапе. Экземпляры, находящиеся на четвертом этапе формирования куста, образуют наибольшую укосную массу клевера в травостое луга. Четвертый этап — это недолговечный период, который длится на лугах примерно 1—2 года. На четвертом этапе особенно ярко проявляется способность данного экземпляра к вегетативному размножению. Это выражается в образовании на побегах II порядка довольно мощных придаточных корней, функционирующих 2—3 года. Побег вегетативного размножения с придаточными корнями развиваются при основании генеративных побегов, особенно тех, которые имеют много (до 5) укороченных междоузлий. Побег вегетативного размножения — это укороченный побег III порядка, длиной до 1 см, розеточного типа, несколько сплюснутый, подобно верхушечной почке оси I порядка, а не округлый в диаметре, как генеративные побеги. В естественных условиях количество укоренившихся побегов III порядка отмечалось от 1 до 4, причем укоренились только нижерасположенные по оси I порядка побеги. В условиях культуры вегетативного размножения, как правило, не наблюдается, однако как редкий случай отмечалось укоренение 10 побегов III порядка и в дальнейшем образование обособленных дочерних особей. Таким образом, на четвертом этапе формирования куста клевера появляются уже зачатки новых, в дальнейшем обособленных, организмов вегетативного происхождения.

Пятый этап формирования куста лугового клевера следует считать этапом вегетативного размножения, так как обычно он является заключительным в онтогенезе данной особи. Растение, находящееся на пятом эта-



пе, характеризуется полным отмиранием верхушечной почки и началом разрушения оси I порядка и главного корня, что в дальнейшем приводит к отмиранию материнской особи и к образованию клона<sup>(4)</sup>. Структурной единицей куста в его средней части является генеративный побег III порядка, в нижней—вегетативный укороченный побег III порядка, развивающийся из скупенных узлов основания отмершего побега II порядка; верхняя часть куста формируется за счет генеративных побегов II порядка. Луговой клевер на пятом этапе еще входит в состав укосной массы травостоя, хотя количество побегов и их степень развития значительно уступают четвертому этапу. Дальнейшее развитие куста красного клевера может протекать в двух направлениях:

1. При благоприятных условиях наблюдается обособление побегов вегетативного размножения от материнской особи. От собственно материнского организма остается разрушенный главный корень и отмершая массивная ось I порядка. Этот очаг разрушения находится в центре клона, а кругом располагаются дочерние особи, находящиеся на различных этапах формирования куста, на втором, третьем, четвертом. Следует отметить, что дочерние особи вегетативного происхождения проходят быстрее все этапы, чем особи семенного происхождения, и обычно отмирают через 1—2 года.

2. Если не произошло обособление побегов вегетативного размножения или такие побеги по каким-либо причинам вообще не образовались, то куст клевера переходит на шестой этап формирования. Данный этап характеризует синильный период развития растения и длится примерно 1—3 года. Луговой клевер в этот период фактически не входит в состав укосной массы. На данном этапе происходит разрушение оси I порядка и постепенное отмирание и разрушение главного корня, которое протекает как в его верхушечной части, вследствие отмирания первичной ксилемы, так и при его основании, благодаря непосредственному контакту с разрушающейся осью I порядка. Куст клевера на шестом этапе образован небольшим числом (1—2) побегов III порядка и побегами, развивающимися из спящих почек оси I и II порядков, из той части их, которая еще не успела разрушиться. Побеги, возникшие из спящих почек, являются слабо развитыми генеративными побегами с 5—6 узлами и не превышают 8—10 см в длину. Шестой этап формирования куста наблюдается только в условиях, неблагоприятных для вегетативного размножения клевера.

Таким образом, в естественных условиях Московской обл. куст лугового клевера обычно в конце жизни распадается на отдельные дочерние особи, т. е. переходит в клон. Иногда явления вегетативного размножения могут наблюдаться и в условиях культуры.

Работа проведена под руководством проф. И. Г. Серебрякова, которому автор выражает свою благодарность.

Московский городской педагогический институт  
им. В. П. Потемкина

Поступило  
21 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. П. Кренке, Теория циклического старения и омоложения растений, М., 1940. <sup>2</sup> П. И. Лисицин, Красный клевер, М., 1951. <sup>3</sup> Т. А. Работнов, Тр. Бот. инст. им. Комарова, Геоботаника, в. 6, 7 (1950). <sup>4</sup> С. П. Смелов, Бот. журн., № 2 (1947). <sup>5</sup> И. Г. Серебряков, Морфология вегетативных органов высших растений, М., 1952. <sup>6</sup> Т. И. Серебрякова, Уч. зап. Моск. гос. пед. инст. им. В. И. Ленина, 97 (1956). <sup>7</sup> П. Г. Шитт, Биологические основы агротехники плодоводства, 1952.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Б. А. РУБИН и М. Е. ЛАДЫГИНА

**ВЛИЯНИЕ СТРЕПТОМИЦИНА НА ЗЕЛЕНЕНИЕ ПРОРОСТКОВ**

(Представлено академиком А. И. Опарыным 29 VIII 1958)

В предыдущих работах было показано, что вызываемое стрептомицином подавление процессов зеленения проростков сочетается с закономерными изменениями в окислительной системе (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>).

Наряду с активированием общего дыхания клетки отмечается подавление активности цитохромоксидазы и полифенолоксидазы. Для выяснения природы взаимосвязи между названными двумя группами явлений были предприняты опыты по устранению ингибирующего действия стрептомицина с помощью ионов некоторых металлов. Полученные при этом результаты составляют тему настоящей статьи.

В качестве фактора, устраняющего действие стрептомицина, было решено использовать соединения железа и марганца, которые, как известно, являются активаторами окислительных процессов в живой клетке (<sup>3-5</sup>). К использованию марганца в этих целях было тем больше оснований, что в

Таблица 1

Влияние стрептомицина,  $Mn^{2+}$  (55 мг/л) и  $Fe^{3+}$  (9,6 мг/л) на активность цитохромоксидазы в 11-дневных проростках ячменя Винер (средние данные из 5 опытов)

Условия опыта	Листья		Корни	
	в мл погл. $O_2$ на 1 г сыр. веса	%	в мл погл. $O_2$ на 1 г сыр. веса	%
Вода	141,2	100	58,9	100
0,01% стрептомицин	61,7	44	36,0	61
То же + $Mn^{2+}$	107,1	71	49,9	85
Вода	57,0	100	43,5	100
0,01% стрептомицин	37,3	65	21,0	48
То же + $Fe^{3+}$	88,0	154	128,3	295

литературе имеются данные, согласно которым торможение роста проростков стрептомицином устраняется при внесении в питательную среду соединений марганца (<sup>6,7</sup>). Установлено также, что марганец не снижает поглощения растением стрептомицина (<sup>7</sup>). Из этого можно предположить, что действие, оказываемое марганцем, обусловлено влиянием последнего на окислительные процессы.

Наблюдения проводились на проростках ячменя сорта Винер и подсолнечника сорта Рядовой. Методика выращивания растений описана в прежних

работах (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). В качестве источника марганца использовалась соль  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$  в концентрации 55 мг/л. Источником железа служил К-Fe-этилендиаминтетраацетат (9,6 мг/л). Железо-калиевая соль, этилендиаминтетрауксусной кислоты является физиологически индифферентной, так что при ее применении исключается добавочное действие аниона.

Из данных, представленных в табл. 1, видно, что как марганец, так и железо снимали ингибирующее цитохромоксидазу действие стрептомицина (в отдельных опытах величина этого эффекта была различна). Особенно

Таблица 2

Влияние стрептомицина и  $Mn^{2+}$  (55 мг/л) на активность полифенолоксидазы в 30-дневных проростках подсолнечника (средние данные из 4 опытов)

Условия опыта	Листья		Корни	
	отн. един.	%	отн. един.	%
Вода	39,8	100	1,1	100
0,01% стрептомицин	14,5	36	0,65	60
То же + $Mn^{2+}$	24,6	62	1,4	127

сильное действие оказывало железо. Так, в большинстве опытов активность цитохромоксидазы в вариантах, где внесено  $Fe^{3+}$ , не только полностью восстанавливалась, но и значительно превышала таковую в растениях, выращенных без стрептомицина. Помимо цитохромоксидазы в опытах с подсолнечником были проведены наблюдения над полифенолоксидазой. Активность этого фермента (определявшаяся по методу Боярки-

на (<sup>8</sup>)), резко снижалась под влиянием стрептомицина и восстанавливалась при внесении  $Mn^{2+}$ . В среднем по опытам были получены следующие данные (табл. 2). Эти данные хорошо согласуются с результатами наблюдений над содержанием зеленых пигментов в проростках.

Таблица 3

Влияние стрептомицина,  $M^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  на содержание пигментов в 11-дневных проростках ячменя и 28-дневных проростках подсолнечника (средние данные из 5 опытов)

Условия опыта	Хлорофилл				Протохлорофилл		Сумма	
	а		b					
	мг	%	мг	%	мг	%	мг	%

#### Я ч м е н ь

Вода	0,452	100	0,179	100	0,061	100	0,692	100
0,01% стрептомицин	0,217	48	0,091	51	0,045	74	0,353	51
То же + $Mn^{2+}$	0,325	72	0,128	72	0,048	79	0,501	72
Вода	0,315	100	0,102	100	0,048	100	0,465	100
0,01 стрептомицин	0,271	88	0,079	78	0,041	85	0,391	84
То же + $Fe^{3+}$	0,399	127	0,194	190	0,064	133	0,657	141

#### П о д с о л н е ч н и к

Вода	1,055	100	0,343	100	0,231	100	1,629	100
0,01% стрептомицин	0,197	19	0,130	38	0,105	45	0,432	37
То же + $Mn^{2+}$	0,524	50	0,178	51	0,104	45	0,806	49

Как видно из данных табл. 3,  $Mn^{2+}$ , и, в особенности,  $Fe^{3+}$  в значительной мере восстанавливали способность растений синтезировать хлорофилл.

Таким образом, в описанных выше опытах вновь подтвердилась взаимосвязь между возникающими под влиянием стрептомицина сдвигами в активности оксидаз, участвующих в переносе электронов, и изменениями в способности ткани растения синтезировать хлорофилл.

Подавление с помощью стрептомицина активности цитохромоксидазы и полифенолоксидазы всегда сопровождалось снижением содержания хлорофилла; при реактивировании этих ферментов способность тканей к био-



синтезу хлорофилла восстанавливается. Эти данные служат подтверждением точки зрения, согласно которой одно из звеньев в цепи процессов синтеза хлорофилла непосредственно зависит от нормального функционирования ферментов завершающего этапа окисления.

Как указывалось в предыдущей нашей работе (1), одним из таких этапов синтеза хлорофилла может явиться превращение протохлорофиллида в протохлорофилл (присоединение фитила к порфириновому ядру). Для изучения этого важного вопроса нами были проведены наблюдения над спектрами флуоресценции хлорофилла в живых листьях по методике, разработанной А. А. Красновским с сотр. (9)\*.

Известно, что при комнатной температуре трудно уловить промежуточные стадии превращения пигментов, так как эти реакции протекают очень быстро. Метод Ф. Ф. Литвина и А. А. Красновского основан на быстром замораживании исследуемого объекта до  $-150^{\circ}$  и снятии спектров флуоресценции при этой температуре. Глубокое охлаждение не нарушает естественного состояния пигментов.

Флуоресценция листьев возбуждалась светом ртутно-кварцевой лампы СВДШ-250. Спектры фотографировались с помощью спектрографа ИСП-73 на пластинках типа «панинфра» при ширине щели 0,025—0,05 мм и экспозициях 2,5—15 мин. Снимки спектров фотометрировались на регистрирующем микрофотометре МФ-4. Распределение энергии в спектре рассчитывалось из степени почернения пластинок в сопоставлении со спектром флуоресценции ртутных линий. Наблюдения над спектрами флуоресценции проводились на проростках ячменя, выращенных на воде и 0,2% стрептомицине и находившихся как на свету, так и в темноте (табл. 4).

Таблица 4

Положение максимумов в спектрах флуоресценции листьев 11-дневных проростков ячменя Виейер, выращенных на воде и 0,2% стрептомицине (средние данные из 3 опытов)

Условия опыта	Экспозиция, мин.	Ширина щели, мм	Часть листа	Условия опыта	Положение максимума $\lambda$ , мμ		
					I	II	III
Темнота	10	0,03	верхн.	H <sub>2</sub> O	633	650	680
			нижн.	стрепт.	633	650	680
Свет	10	0,025	верхн.	H <sub>2</sub> O	686	730	
			нижн.	стрепт.	680	694 — 695	

Приведенные в табл. 4 данные показывают, что положение максимумов спектров флуоресценции было одинаково для проростков, выращенных на воде и стрептомицине, в том случае, если и те, и другие были лишены света. Изменения в положении максимумов спектров флуоресценции при экспонировании проростков на свету различны у контрольного и стрептомицинового вариантов. Положение максимумов у контрольных растений как в верхней, так и в нижней части листа полностью соответствует максимумам, характерным для спектров хлорофилла. Более сложная картина наблюдается у проростков стрептомицинового варианта. Положение максимумов флуоресценции различно для разных частей листа. В верхней, зеленой, части листа эти максимумы совпадают с данными, полученными для контрольных растений. В нижней, альбиносной, части листа положение максимумов сдвинуто в коротковолновую часть, в особенности сильно у второго максимума (на 34—36 мμ). Положение I максимума сдвинуто незначительно, тем не менее наличие этого сдвига установлено с полной определенностью.

\* Пользуемся случаем выразить А. А. Красновскому и М. Быстровой нашу глубокую благодарность за оказанную нам большую помощь в ознакомлении с этой методикой.

Согласно исследованиям А. А. Красновского, обнаруженное нами в альбиносных частях проростков стрептомицинового варианта положение II максимума отвечает стадии перехода от протохлорофилла к хлорофиллу. Это дает основание предположить, что стрептомицин задерживает превращение протохлорофилла в хлорофилл на том этапе, когда образуется соединение с максимумом 730 мμ. Это влияние стрептомицина может быть обнаружено только на свету, т. е. в условиях, обеспечивающих возможность завершения процесса образования хлорофилла.

Таблица 5

Экстинкция ацетоновых вытяжек хлорофилла из листьев ячменя Винер, выращенных на воде и 0,2% стрептомицине

Условия опыта	Часть листа	Экстинкция		Отношение экстинкций для максимумов 430 и 660 мμ
		665 мμ	430 мμ	
Вода	верхн.	0,580	1,150	2 : 1
	нижн.	0,055	0,113	2 : 1
Стрептомицин	верхн.	0,068	0,138	2 : 1
	нижн.	0,014	0,055	4 : 1

Из данных табл. 5 видно, что в лишенной зеленой окраски нижней части листа стрептомициновых растений отношение экстинкций для максимумов 430 и 665 мμ вдвое превышает величину, характерную для контрольных растений. Вопрос о причинах обнаруженных сдвигов требует специального обсуждения.

Результаты наблюдений над спектрами флуоресценции не противоречат выдвинутому нами ранее предположению относительно того, что ингибирующее действие стрептомицина на синтез хлорофилла связано, прежде всего, с торможением реакции превращения протохлорофилла в хлорофилл. Это торможение, в свою очередь, обусловлено вызываемыми стрептомицином нарушениями в энергетическом обмене растений, о чем свидетельствует подавление активности цитохромоксидазы и полифенолоксидазы.

Институт биохимии им. А. Н. Баха  
Академии наук СССР

Поступило  
26 VIII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. А. Рубин, М. Е. Ладыгина, Биохимия, 22, в. 6, 984 (1957). <sup>2</sup> Б. А. Рубин, М. Е. Ладыгина, Изв. АН СССР, сер. биол., № 3, 352 (1957). <sup>3</sup> М. Я. Школьник, Значение микроэлементов в жизни растений и в земледелии, М., 1950. <sup>4</sup> Б. А. Рубин, И. А. Чернавина, А. В. Михеева, ДАН, 105, 1039 (1955). <sup>5</sup> W. Simons, Fortschr. d. Bot., 17, 576 (1955). <sup>6</sup> W. Rosen, Proc. Soc. Exp. Biol., 85, 385 (1954). <sup>7</sup> R. Greiy, Am. J. Bot., 42, № 3 (1955). <sup>8</sup> А. Н. Бояркин, Тр. Инст. физиол. раст., 8, в. 2, 398 (1954). <sup>9</sup> Ф. Ф. Литвин, А. А. Красновский, ДАН, 117, 106 (1957).

Е. Ф. ПОЛИКАРПОВА

## ОВАРИОГЕНЕЗ ЯГНЯТ ПОРОДЫ СОВЕТСКИЙ МЕРИНОС

(Представлено академиком А. Н. Бакулевым 14 X 1958)

В связи с запросами практики за последние годы увеличился интерес к исследованию половых желез сельскохозяйственных животных — крупного (<sup>1-3</sup>) и мелкого (<sup>4-6</sup>) рогатого скота. Однако до последнего времени существует много противоречий по вопросам овариогенеза, овогенеза и источников происхождения половых клеток в яичниках млекопитающих.

Еще в начале текущего столетия, на основании исследования яичников кролика, кошки и человека, Сейнмонт (<sup>7</sup>) и Винивартер (<sup>8</sup>) пришли к заключению, что образование половых клеток в яичниках млекопитающих происходит только при утробном развитии. Такое представление имеет своих сторонников до настоящего времени (<sup>9-11</sup>). Наряду с этим существует точка зрения (<sup>12-16</sup>) о возможности образования половых клеток в яичниках животных после рождения.

Наше внимание было направлено на выяснение характера развития яичников, соотношение тканей и половых клеток при формировании яичников ягнят породы советский меринос от первого дня рождения и до полуторачного возраста. Этой работе предшествовали исследования развития яичников плодов данной породы (<sup>4</sup>). Таким образом, мы располагаем материалом, позволяющим проследить у одной и той же породы овец весь путь формирования яичников от начала половой дифференциации и до половой зрелости.

Материал для наших исследований был получен от животных опытного хозяйства Ставропольского института овцеводства и козоводства. Изучались яичники от ягнят 1-го дня рождения, 2,5; 5 мес., 1 года и 1,5 лет. Всего изучено 60 яичников от 30 животных. При их изучении обращалось внимание на соотношение отдельных его зон, для чего устанавливалась толщина волокнистой оболочки, находящейся под зачатковым эпителием, и корковой зоны, находящейся между волокнистой оболочкой и сосудистой зоной яичника. Определялось количество и размеры овоцитов, яйцеклеток, фолликулов и желтых тел в яичниках.

Половые железы новорожденных ягнят изучались только по гистологическим срезам, а у ягнят всех остальных возрастных групп — еще и по пластинкам, на которые железы разрезались специальным аппаратом. Методика такого исследования половых желез нами был уже описана (<sup>4</sup>).

Размеры фолликулов и желтых тел в яичниках на пластинках определялись при помощи окулярмикрометра под бинокулярной лупой по двум измерениям диаметров, сумма которых, деленная пополам, рассматривалась как средний показатель размера. По таким средним показателям двух яичников определялись самые крупные фолликулы и желтые тела для каждой особи. Средние размеры в возрастных группах определялись по числу исследуемых особей одного и того же возраста. Таким же способом устанавливались размеры овоцитов, яйцеклеток и их ядер по гистологическим срезам под микроскопом. В первом случае исчисления велись в миллиметрах, а во втором — в микронах.



Фиксация половых желез проводилась 10% нейтральным формалином. Объекты заливались в парафин. Гистологические срезы окрашивались гематоксилином по Каррарчи с докраской эозином, азокармином по Маллори и железным гематоксилином по Ясвоину.

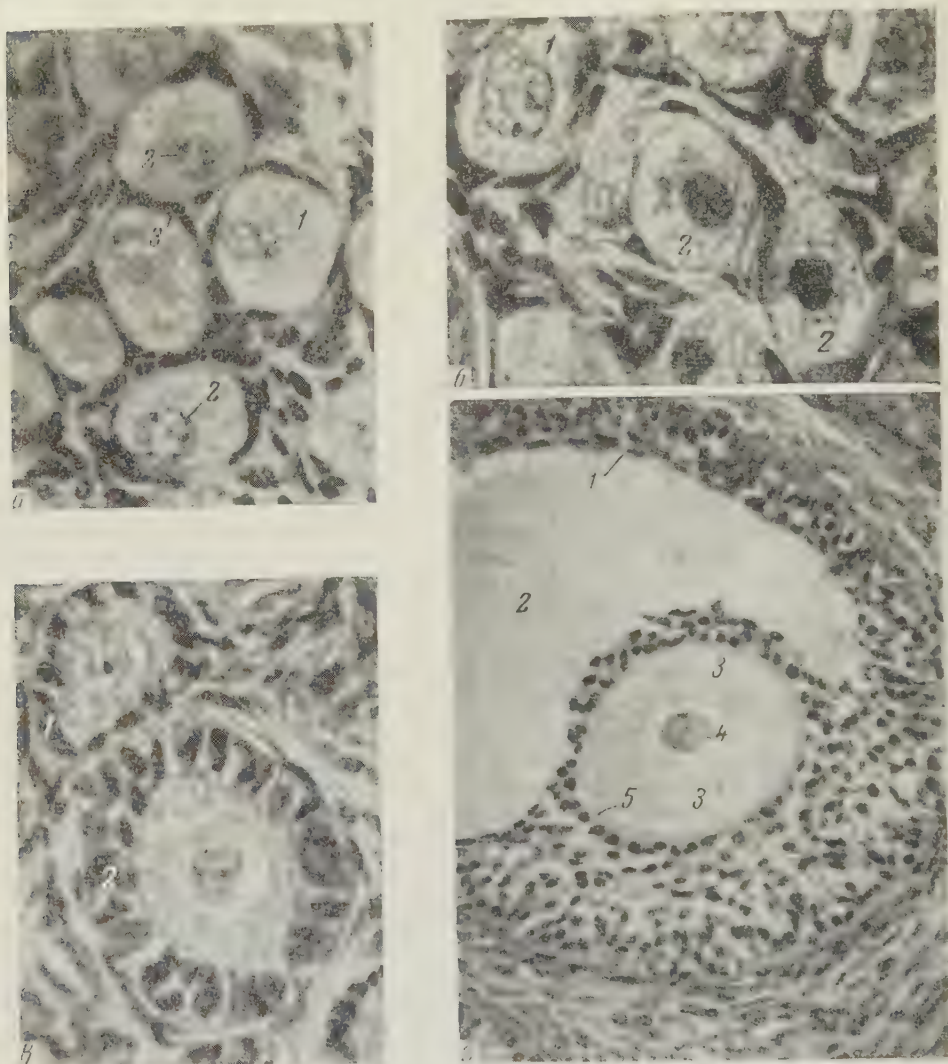


Рис. 1. а — корковая зона яичника новорожденных ягнят с группой овоцитов (1 — овоцит, 2 — ядро овоцита, 3 — эпителий овоцита), 2400 X; б — участок корковой зоны яичника 2,5-месячного ягненка (1 — овоцит с характерным ядром, 2 — овоцит с темным ядром), 2400 X; в — участок яичника новорожденного ягненка (1 — примордиальный фолликул, 2 — кубический эпителий примордиального фолликула), 2400 X; г — граафов фолликул (1 — фолликулярный эпителий, 2 — полость фолликула, 3 — яйцеклетка, 4 — ядро яйцеклетки, 5 — зона пеллюцида), 1200 X

Толщина отдельных слоев и зон определялась по гистологическим срезам под микроскопом при помощи окулярмикрометра по 25 измерениям в каждом яичнике. Средние размеры исчислялись в микронах.

Количество овоцитов устанавливалось по средним числам в 50 полях зрения микроскопа при ок. 15 и об. 40. По суммам таких подсчетов определялось среднее количество овоцитов для каждого ягненка и для каждой возрастной группы. Процент овоцитов с интенсивно окрашивающимися ядрами вычислялся из подсчета 500 клеток в каждом яичнике.

Размеры ядер устанавливались в микронах под микроскопом при об. 90 (иммерсия) и ок. 7 из 50 подсчетов в яичниках каждой особи.

В результате исследований яичников установлено, что вес и объем их на некоторых промежуточных стадиях оказывался меньшим, чем на предшествующих и последующих: например, с 58 до 89 дней утробного развития и с 2,5 до 5 мес. послеутробного. Яичники у ягнят 2,5 мес. имели средний вес 557 мг, а объем 906 мм<sup>3</sup>; у 5-месячных 382 и 672, соответственно. Материалы наших исследований показали, что вес яичников не всегда пропорционален весу организма, который с возрастом неуклонно повышается.

Волокнистая оболочка яичников после рождения оказалась более утолщенной. Утолщение происходило еще в утробном развитии и продолжалось до полового созревания. Контурировалась волокнистая оболочка в яичниках 69-дневных плодов, когда толщина ее составляла 14,1 м. В 132 дня она достигает 18, а к рождению 28,3 м. После рождения этот процесс протекал еще интенсивнее. В яичниках ягнят 2,5 мес. волокнистая оболочка имела толщину 40,5 м, в 5 мес. 53,9 м, 1 года 67,1 м, 1,5 лет 93,8 м. В силу этого поверхностный зачатковый эпителий яичника с возрастом отодвигается дальше от корковой зоны яичников.

В противоположность волокнистой оболочке, толщина корковой зоны яичника с возрастом уменьшалась: в 69 дней утробного развития толщина ее была 452 м, в 132 дня 221,1 м, а к дню рождения 197,9 м. После рождения, к 2,5 мес., она составляла 147,7 м, к 5 мес. 204,9 м. После пяти месяцев толщина ее имела незначительные колебания.

В яичниках 132-дневных плодов и у новорожденных ягнят (рис. 1а) в корковой зоне было большое количество овоцитов. В корковой зоне яичников новорожденных ягнят в поле зрения микроскопа их было 22, у 2,5-месячных 4,4. В последующих возрастных группах число их систематически снижалось. К 1,5 годам количество овоцитов уменьшилось в 18,3 раза по сравнению с новорожденными.

К 2,5 мес. наряду с падением количества овоцитов снижались и их размеры. Так, у новорожденных ягнят средний размер овоцитов имел 27,2 м; в 2,5 мес. 17,8 м. В более поздних возрастных группах колебания размеров овоцитов становились незначительными.

Размер ядер в овоцитах после рождения значительно снижался. При рождении он был 13,8, а у 2,5-месячных ягнят 6,8 м.

Основная масса овоцитов, находящихся в корковой зоне яичника, имела крупные ядра светлой окраски с включением хроматиновых элементов, более темно окрашивающихся гематоксилином по Каррарчи. Наряду с этим в корковой зоне яичников у ягнят всех исследованных возрастов наблюдалось наличие определенного количества овоцитов с интенсивно окрашивающимися ядрами. Такие овоциты резко выделялись на общем фоне (рис. 1 б). Их процент по возрастным группам значительно колебался. Так, в яичниках новорожденных ягнят они составляли 12,5%; у 2,5-месячных 48,8%, у 5-месячных 18,1%. Самое большое количество овоцитов с темными ядрами было в яичниках 2,5-месячных ягнят. Более подробное изучение ядер таких овоцитов убедило нас в том, что это молодые половые клетки. В этом же возрасте установлено значительное снижение размеров овоцитов, что может служить косвенным доказательством наличия в яичниках этого возраста большого процента молодых развивающихся клеток (рис. 2).

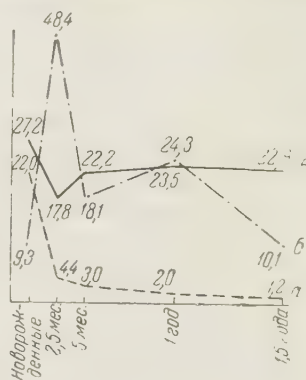


Рис. 2. а — среднее количество овоцитов по полям зрения микроскопа в яичниках ягнят по возрастным группам, б — процент среди них клеток с темными ядрами, в — размеры овоцитов (в микронах)

Овоциты корковой зоны яичников плодов и ягнят имели вид крупных клеток, окруженных плоским эпителием (рис. 1 а). Такой вид они сохраняли все время, если оставались в корковой зоне. Часть из них через определенный период гибла. Другая часть, попадая в сосудистую зону, развивалась в примордиальные фолликулы. В этом случае половые клетки принимали крупные размеры, а эпителий, окружающий овоцит, из плоского превращался в кубический (рис. 1 в). Кубический эпителий являлся отличительным признаком примордиального фолликула в сравнении с овоцитом. Образовавшиеся кубические клетки эпителия при бурном делении формируют многорядный фолликулярный эпителий, в котором позднее образуется полость фолликула. Таким путем происходит формирование крупных граафовых фолликулов (рис. 1 г), внутри которых созревают яйцеклетки с характерным ядром и зоной пеллюцидой.

Фолликулы с полостью встречались в яичниках новорожденных ягнят, но они были мелкими, часто имели вытянутую или неправильноокруглую форму. У 2,5-месячных ягнят граафовы фолликулы имели округлую форму и более крупные размеры, которые все же не превышали 5,8 мм, тогда как в 1,5-годичном возрасте они достигали 8,5 мм.

В яичниках одного из шести 2,5-месячных ягнят было обнаружено желтое тело, указывающее на совершившуюся овуляцию; размер его был лишь 3,3 мм. Желтые тела взрослых животных имеют более крупные размеры: в яичниках 1,5-годичных ягнят они достигают 12,5 мм.

Институт морфологии животных  
им. А. Н. Северцова  
Академии наук СССР

Поступило  
9 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. П. Студенцов, Борьба с бесплодием сельскохозяйственных животных, 1948; Диагностика беременности и бесплодия сельскохозяйственных животных, 1950.
- <sup>2</sup> Е. И. Смирнова, Сравнительная характеристика нормального и ановуляторного половых циклов, М., 1950. <sup>3</sup> Л. Ф. Литвинова, Тр. Инст. животноводства, 3 (1954). <sup>4</sup> Е. Ф. Поликарпова, Тр. Инст. морфол. животн. им. А. Н. Северцова АН СССР, в. 4 (1951); ДАН, 109, № 4 (1956). <sup>5</sup> А. И. Лопырин, Повышение плодовитости овец и коз, 1953. <sup>6</sup> А. А. Алиханов, Тр. Инст. животноводства Дагестанск. фил. АН СССР, 3 (1956). <sup>7</sup> G. Sainmont, Arch. Biol., 22 (1906—1907). <sup>8</sup> H. Winiwarter, G. Sainmont, Arch. Biol., 24 (1909). <sup>9</sup> W. Felix, Handb. d. Entwicklungsgesch. d. Menschen, 2, 1911. <sup>10</sup> M. Lucien, H. Vermeilin, L'oeuf humain et ses annexes, Paris, 1933. <sup>11</sup> H. Saugamo, Acte Obstetr. et Gynecol. Scand., 33, 2 (1954). <sup>12</sup> H. Grai, Am. J. Anat., 27 (1920). <sup>13</sup> H. Evans, O. Swezy, J. Morphol. and Physiol., 48 (1930). <sup>14</sup> Ф. Е. Агейченко, Основы возрастной морфологии, 1933. <sup>15</sup> В. Г. Штефко, Введение в анатомо-биологические особенности пубертатного возраста, 1933. <sup>16</sup> Н. Ф. Королев, Уч. зап. Витебск. вет. инст., 7 (1940). <sup>17</sup> Н. Р. Царапкин, Усп. совр. биол., 26 в. 1(4) (1948). <sup>18</sup> W. Burk l, Anat. Anz., 101, Ergänzungsheft (1954); Zs. Zellforsch., 41, № 5 (1955).



М. И. ЕФИМОВ

**МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ТОЛЕРАНТНОСТИ К ГОМОТРАНСПЛАНТАТУ  
У РЕЦИПИЕНТА В ПОСТЭМБРИОНАЛЬНОМ ПЕРИОДЕ \***

(Представлено академиком Л. А. Орбели 11 X 1958)

При разработке проблемы гомопластики нами получены данные, с несомненностью свидетельствующие о том, что невосприимчивость реципиента к гомотрансплантату может быть выражена в различной степени. Так, чем ближе родственные отношения между донором и реципиентом, тем слабее выражена невосприимчивость реципиента к гомотрансплантату. С увеличением возраста реципиента у него усиливается невосприимчивость к гомотрансплантату. Степень невосприимчивости реципиента к гомотрансплантату находится также в большой зависимости от характера пересаживаемой ткани. В наших опытах наибольшая антигенная сила была обнаружена у кожи, наименьшая — у яичника. Среднее положение в этом отношении занимает периферический нерв.

О силе невосприимчивости реципиента в гомотрансплантату мы судим по тому, какими путями нам удалось ее преодолеть. Так, в процессе работы мы встретились со слабой степенью невосприимчивости реципиента к гомотрансплантату. В этой группе пересадок истинное приживление нами было получено без специального воздействия на реципиент и гомотрансплантат. Такой результат нами был получен при пересадке яичников у крыс (<sup>7</sup>, <sup>8</sup>). Правда, при пересадках у крыс, длительно размножавшихся в узком кругу, результат был значительно лучше, чем у крыс, взятых из разных питомников. Истинное приживление кожи у крыс (<sup>9</sup>, <sup>13</sup>) наблюдалось лишь при внутрисемейных пересадках. Результат был значительно лучше при пересадках кожи от новорожденных к матери, чем при пересадках между крысятами одного и того же гнезда.

Таким образом, путем подбора донора и реципиента при некоторых видах пересадок можно получить слабую степень невосприимчивости реципиента и, как следствие этого, истинное приживление гомотрансплантата.

Одновременно с этим мы столкнулись с невосприимчивостью реципиента к гомотрансплантату, выраженной в средней степени. В данной группе пересадок истинное приживление гомотрансплантата наблюдалось только в тех сериях опытов, в которых у реципиента была снижена реактивность путем медикаментозного сна, а иногда дополнительно и гипотермией. Было получено истинное приживление периферического нерва при гомопластике у кроликов, взятых из разных питомников (<sup>1</sup>, <sup>3</sup>). При гомопластических пересадках кожи нами были получены хорошие результаты лишь на молодых животных, и то только в том случае, когда донор и реципиент принадлежали к одной группе крыс, длительно размножавшихся в узком кругу (<sup>4</sup>, <sup>11</sup>, <sup>12</sup>).

Итак, путем подбора донора и реципиента можно получить среднюю степень невосприимчивости реципиента к гомотрансплантату, которую можно преодолеть путем понижения реактивности реципиента искусственным путем в постоперационном периоде.

Высокая степень невосприимчивости реципиента к гомотрансплантату нами была обнаружена при пересадках кожи между крысами, взятыми из

\* Работа доложена на I Всесоюзной конференции по пересадке тканей и органов 25 декабря 1957 г.

различных питомников, причем степень этой невосприимчивости нарастала с увеличением возраста организма. Применение медикаментозного сна в различных вариациях при этих пересадках не дало желаемых результатов. При использовании чужеродного белка с целью временного подавления иммунной реактивности реципиента мы наблюдали истинное приживание гомотрансплантата, но оно наступало очень редко, как исключение (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>).

Работы лабораторий М. Гашека (<sup>2</sup>) и П. Медавора (<sup>10</sup>) над получением искусственной толерантности к гомотрансплантату внесли некоторую ясность в механизм преодоления невосприимчивости реципиента к гомотрансплантату. В серии работ, вышедших из их лабораторий, было установлено, что введение эмбриону или новорожденному (реципиенту) белка или тканей другого организма (донора) этого же вида приводит к выработке у реципиента состояния толерантности во взрослом состоянии к белку и тканям донора.

Приведенные факты дают возможность подойти к раскрытию механизма преодоления невосприимчивости реципиента к гомотрансплантату при использовании медикаментозного сна и гипотермии в приведенных выше наших опытах. Вызывая медикаментозный сон, а иногда и гипотермию у реципиента в послеоперационный период, мы временно искусственно снижаем или подавляем его иммунную реактивность и тем самым переводим его в ареактивное состояние, т. е. такое состояние, в котором он естественно находится в эмбриональном периоде. Белки гомотрансплантата в этот период действуют на иммунную систему реципиента, в результате чего у последнего вырабатывается толерантность по отношению к пересаженному гомотрансплантату.

Высказанное предположение может быть подвергнуто специальной дополнительной проверке. Если изложенный выше ход рассуждений отражает реальную действительность, то усиливая временное искусственное понижение реактивности реципиента и усиливая в это время действие белка донора на иммунную систему реципиента, мы должны получить толерантность реципиента к тканям донора. Другими словами, мы можем воспроизвести опыты по получению толерантности у взрослого реципиента к тканям донора, погружая последний во временную искусственную ареактивность. При положительном исходе проверочных опытов мы получим в свое распоряжение наиболее перспективный метод преодоления невосприимчивости реципиента к гомотрансплантату. При конкретной постановке проверочных опытов можно создавать значительное число вариантов — как в отношении получения у реципиента ареактивного состояния, так и в отношении введения белка или тканей донора к реципиенту.

Преследуя поставленную цель, мы провели несколько разведочных серий опытов с некоторыми вариациями. Во всех опытах в качестве подопытных животных нами были взяты крысы в возрасте от 3 мес. до 2 лет. В этом возрасте у крыс имеется наивысшая степень невосприимчивости реципиента к гомотрансплантату. В качестве донора были взяты крысы в возрасте 3—4 недель. Ареактивность реципиента вызывалась путем получения у реципиента медикаментозного сна и гипотермии. Медикаментозный сон у подопытных крыс получался путем введения им под кожу раствора уретана из расчета 0,8 г на 1 кг живого веса. Гипотермия создавалась внутримышечными инъекциями крысам раствора пентамина из расчета 0,05 г/кг. При одновременном введении уретана и пентамина температура тела у подопытных животных снижалась до 26—28° и медикаментозный сон длился 10—12 час. Крысы на 2 день после инъекции были вялыми.

Медикаментозный сон и гипотермия вызывались у реципиента 2—3 раза до пересадки кожи и 10 раз после операции, в течение первых 3 недель, причем в первые дни после операции чаще, чем в последующие. При нахождении реципиента в состоянии ареактивности ему вводился раствор белка донора с целью выработки у первого толерантности по отношению тканей последнего. Раствор белка донора готовился в определенной последователь-



ности: его паренхиматозные органы и мозг растирались в ступке, и к полученной массе добавлялось 7—10 см<sup>3</sup> физиологического раствора; взвесь помещалась в холодильник на сутки. Верхний прозрачный отстой употреблялся для инъекций. Он вводился подопытным крысам два раза по 2—3 см<sup>3</sup>. Кожа донора в течение 2—3 дней хранилась в холодильнике при температуре 4°. Операция по пересадке кожи донора к реципиенту проходила следующим образом: у реципиента кожа спины и частично боковых поверхностей удалялась, на раневую поверхность пересаживалась кожа живота реципиента.

В I серии опытов у 2 из 4 крыс трансплантат находится в хорошем состоянии и в настоящее время. По характеру развития на нем шерсти он имеет отчетливые границы с кожей хозяина. Со дня операции прошло 94 дня. Во II серии опытов у 4 из 13 крыс трансплантат дал приживание. Крысы находятся под наблюдением 74 дня. В III серии опытов у 6 из 11 крыс наступило приживание трансплантата. Со дня операции прошло 35 дней. За крысами с прижившими трансплантатами ведется дальнейшее наблюдение.

Полученные результаты разведочных серий опытов, в которых приблизительно у 50% подопытных животных наступило приживание гомотрансплантата, можно считать сравнительно хорошими, если мы примем во внимание, что в контрольных опытах все трансплантаты погибают в течение первых 10 дней после пересадки.

Положительный исход проведенных опытов подтверждает правильность выдвинутого мною выше объяснения механизма истинного приживания гомотрансплантата при использовании медикаментозного сна. В то же самое время эти данные свидетельствуют о правильности выбранного мною пути или метода преодоления невосприимчивости реципиента к гомотрансплантату, и в связи с этим от него можно ожидать еще лучших результатов при дальнейшем его совершенствовании.

В полном соответствии с нашими данными Ю. Ю. Трентина (14, 15). В его работах искусственная ареактивность взрослого организма вызывалась смертельной дозой рентгеновского облучения. Последующая трансплантация тканей селезенки будущего донора приводила организм к толерантности по отношению кожи донора.

Примененный нами метод имеет не только теоретический интерес: при дальнейшей разработке он может быть использован в клинике.

Итак, путем подбора донора и реципиента мы можем получить слабую, среднюю и сильную степени невосприимчивости реципиента к донору. Для получения истинного приживания гомотрансплантата необходимо применять методы в соответствии со степенью невосприимчивости реципиента к гомотрансплантату: при слабой степени можно воздержаться от дополнительных воздействий на реципиент и гомотрансплантат; при средней степени гомопластику необходимо проводить на фоне пониженной реактивности реципиента, в частности, медикаментозным сном; при сильной степени необходимо воспользоваться методом получения толерантности реципиента к тканям донора путем воздействия белком на организм реципиента, находящегося в состоянии временной искусственной ареактивности.

Киргизский государственный  
медицинский институт

Поступило  
24 XII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. А. Аймамбетов, Тр. Киргизск. гос. мед. инст., 9 (1957). <sup>2</sup> М. Гашек, Журн. общ. биол., 16, № 5 (1955). <sup>3</sup> Ю. М. Гудзовская, ДАН, 100, № 1 (1955). <sup>4</sup> М. И. Ефимов, Ш. В. Мусина, ДАН, 77, № 3 (1951). <sup>5</sup> М. И. Ефимов, ДАН, 89, № 1 (1953). <sup>6</sup> М. И. Ефимов, ДАН, 91, № 4 (1953). <sup>7</sup> С. А. Ефимова, ДАН, 84, № 2 (1952). <sup>8</sup> С. А. Ефимова, ДАН, 94, № 3 (1954). <sup>9</sup> Ж. А. Каипова, Здравеохран. Киргизии, № 2 (1956). <sup>10</sup> И. Н. Крюкова, Усп. совр. биол., 44, в. 1 (4) (1957). <sup>11</sup> Ш. В. Мусина, ДАН, 84, № 5 (1952). <sup>12</sup> Ш. В. Мусина, ДАН, 90, № 2 (1953). <sup>13</sup> Ш. В. Мусина, Тр. Киргизск. гос. мед. инст., 8 (1956). <sup>14</sup> Ю. Ю. Трентин, РЖБиол., № 17, реф. № 75767 (1957). <sup>15</sup> Ю. Ю. Трентин, РЖБиол., № 17, реф. № 75768 (1957).



Т. А. ШЛЯХТЕР

# ИЗМЕНЕНИЕ ВОЗБУДИМОСТИ СЕДАЛИЩНОГО НЕРВА КРЫСЫ ПОСЛЕ ЕГО ПЕРЕРЕЗКИ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 17 X 1958)

Физиологические изменения нерва при его дегенерации давно являются предметом исследования. В частности, изменению возбудимости нерва после перерезки по показателям реобазы и хронаксии посвящены работы Апостолаки и Дерио <sup>(6)</sup>, Голобута и Ялового <sup>(7)</sup>, Вула и Коникова <sup>(1)</sup>, Сквирской <sup>(5)</sup> и др. Эти авторы наблюдали в процессе дегенерации нерва значительное увеличение реобазы; изменения хронаксии были менее определены и наступали позже изменений реобазы.

Более детально возбудимость перерезанного нерва была исследована Розенблютом и Демпси <sup>(8)</sup>, которые помимо реобазы и временного показателя  $K$  ( $K = \frac{1}{0,693} Chr$ ) изучали всю кривую напряжение — время при перерезке седалищного нерва кошки и сравнивали ее с кривой парного интактного нерва. По их данным, кривая напряжение — время дегенерирующего нерва смещается вверх и вправо по сравнению с кривой парного нерва, т. е. наблюдается снижение возбудимости по всей шкале длительности раздражения.

Настоящая работа посвящена исследованию возбудимости периферического отрезка нерва после его перерезки на основании измерения всей кривой напряжение — время. В отличие от работы Розенблюта и Демпси, сдвиг кривой напряжение — время исследовался не для одного срока, а в различные сроки после перерезки нерва.

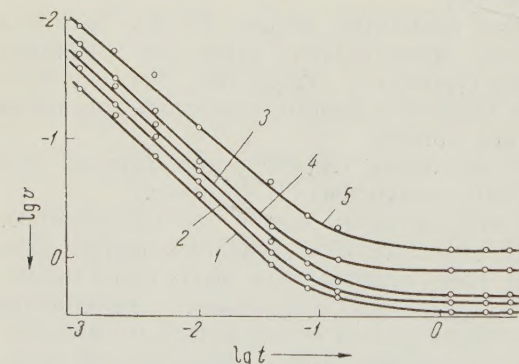


Рис. 1. Изменение кривой напряжение — время в процессе дегенерации седалищного нерва крысы в разные сроки после перерезки: 1 — через 1 час, 2 — 5 час., 3 — 12 час., 4 — 24 часа, 5 — 36 час.

Опыты проводились на седалищном нерве белой крысы. Нерв перерезался под эфирным наркозом, после чего рана на бедре зашивалась и крыса содержалась в обычных для нее условиях. Исследование возбудимости производилось через 1, 5, 12, 24 и 36 час. после перерезки нерва в остром опыте под наркозом. За исходный принимался уровень возбудимости, измеренный через 1 час после перерезки нерва (контроль), так как непосредственно после перерезки возбудимость резко изменяется вследствие отделения нерва от центров и лишь через 30—40 мин. возвращается к норме <sup>(4)</sup>. Раздражение осуществлялось разрядками конденсаторов по схеме, предложенной Насоновым и Розенталь <sup>(2)</sup>; расстояние между электродами было 10—12 мм.

Данные опытов представлены на рис. 1, из которого следует, что кривая напряжение — время в процессе дегенерации нерва сдвигается вправо и вверх на всем своем протяжении. Это говорит о том, что возбудимость непрерывно снижается для стимулов различной длительности.

Кроме изучения кривой напряжение — время в работе было проведено исследование изменения в процессе дегенерации нерва его хронаксии и констант возбудимости  $a$ ,  $b$  и  $n$  из формулы Насонова и Розенталя (2):  $v = \frac{a}{t^n} + b$  (где  $v$  — напряжение,  $t$  — время действия тока).

Постоянная  $a$  определяется произведением порогового напряжения на время действия раздражения в области достаточно коротких длительностей. В данных опытах длительность раздражения была постоянной (0,1 мсек), поэтому об изменениях константы  $a$  можно было судить по изменению порогового напряжения при этой длительности. Константа  $b$  — долгосрочная возбудимость или реобазис — определяется напряжением, необходимым для вызова ответной реакции при достаточно длительном времени раздражения (в данном случае 360 мсек).

Хронаксия определялась графически, для чего над значением  $b$  на ординате откладывался логарифм 2 и через эту точку проводилась прямая, параллельная оси абсцисс, до пересечения с кривой напряжение — время. Затем из точки пересечения опускался перпендикуляр к оси абсцисс. Логарифм времени на оси абсцисс в точке пересечения последней с перпендикуляром равен логарифму хронаксии.

Изучение динамики этих показателей позволяет дать количественную характеристику изменениям возбудимости при дегенерации нерва, а также представляет интерес в свете критики хронаксиметрии, изложенной в работах Насонова и Розенталя (2-4).



Рис. 2. Динамика  $a$ ,  $b$  и  $Chr$  периферического отрезка седалищного нерва крысы в процессе дегенерации

Таблица 1

Изменение констант  $a$ ,  $b$ ,  $n$  и хронаксии ( $Chr$ ) в различные сроки после перерезки седалищного нерва крысы

Сроки после перерезки, час.	Число опытов	$a$		$b$		$Chr$		$n$
		мв	%	в	%	мсек	%	
1	15	29±3	100	0,36±0,04	100	0,060±0,005	100	1
5	21	39±3	134	0,44±0,03	124	0,066±0,007	110	1
12	9	53±6	182	0,50±0,06	139	0,069±0,009	115	1
24	11	66±5	228	0,78±0,11	216	0,059±0,007	98	0,99
36	7	90±8	310	1,16±0,06	322	0,083±0,005	138	0,88

В табл. 1 и на рис. 2 приведены изменения  $a$ ,  $b$ ,  $n$  и  $Chr$  в процессе дегенерации нерва. Постоянные  $a$  и  $b$  в различные сроки после перерезки нерва постепенно увеличиваются, что говорит об общем падении возбудимости по всей кривой напряжение — время для стимулов различной длительности.

Так, уже через 5 час. после перерезки  $a$  на 34%, а  $b$  на 24% превышают исходные значения этих величин (измеренные через 1 час после перерезки). Через 12 час. эта разница для  $a$  возрастает до 82%, а через 24 и 36 час. —



до 126 и 210%, соответственно. В эти же сроки  $b$  увеличивается на 39, 116 и 222%.

Постоянная крутизны  $n$  остается почти без изменения и близка к 1.

Хронаксия меняется не однозначно с изменением констант  $a$  и  $b$  (табл. 1, рис. 2). Вначале она несколько увеличивается, затем возвращается к исходному уровню и в дальнейшем вновь повышается, достигая к 36 час. 38% превышения над исходным значением. Из формулы  $v = \frac{a}{t^n} + b$  следует,

что  $Chr = \frac{a}{b}$ . Так как  $a$  и  $b$  увеличиваются неодинаково, динамика хронаксии в различные сроки после перерезки нерва отражает не ход падения возбудимости, а отношение  $a$  и  $b$ .

Таким образом, хронаксия в этом случае, как и во многих других <sup>(2)</sup>, не может служить временной характеристикой функционального состояния нерва.

Институт цитологии  
Академии наук СССР

Поступило  
12 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. М. Вул, А. Л. Коников, Бюлл. эксп. биол. и мед., **4**, № 4, 347 (1932).  
<sup>2</sup> Д. Н. Насонов, Д. Л. Розенталь, Физиол. журн. СССР, **39**, № 4, 405 (1953).  
<sup>3</sup> Д. Н. Насонов, Д. Л. Розенталь, Физиол. журн. СССР, **41**, № 1, 121 (1955).  
<sup>4</sup> Д. Н. Насонов, Д. Л. Розенталь, Физиол. журн. СССР, **42**, № 1, 78 (1956).  
<sup>5</sup> Е. А. Сквирская, Сборн. Заболевание, лечение, выздоровление, М., 1952, стр. 19.  
<sup>6</sup> J. Apostolaki, R. Deriaud, C. R. Soc. Biol., **92**, 1482 (1925). <sup>7</sup> W. S. Holobut, B. Jallowy, Zs. Zellforsch. u. Mikr. Anat., **25**, 541 (1936). <sup>8</sup> A. Rosenblueth, E. Dempsey, Am. J. Physiol., **128**, № 1, 19 (1939).